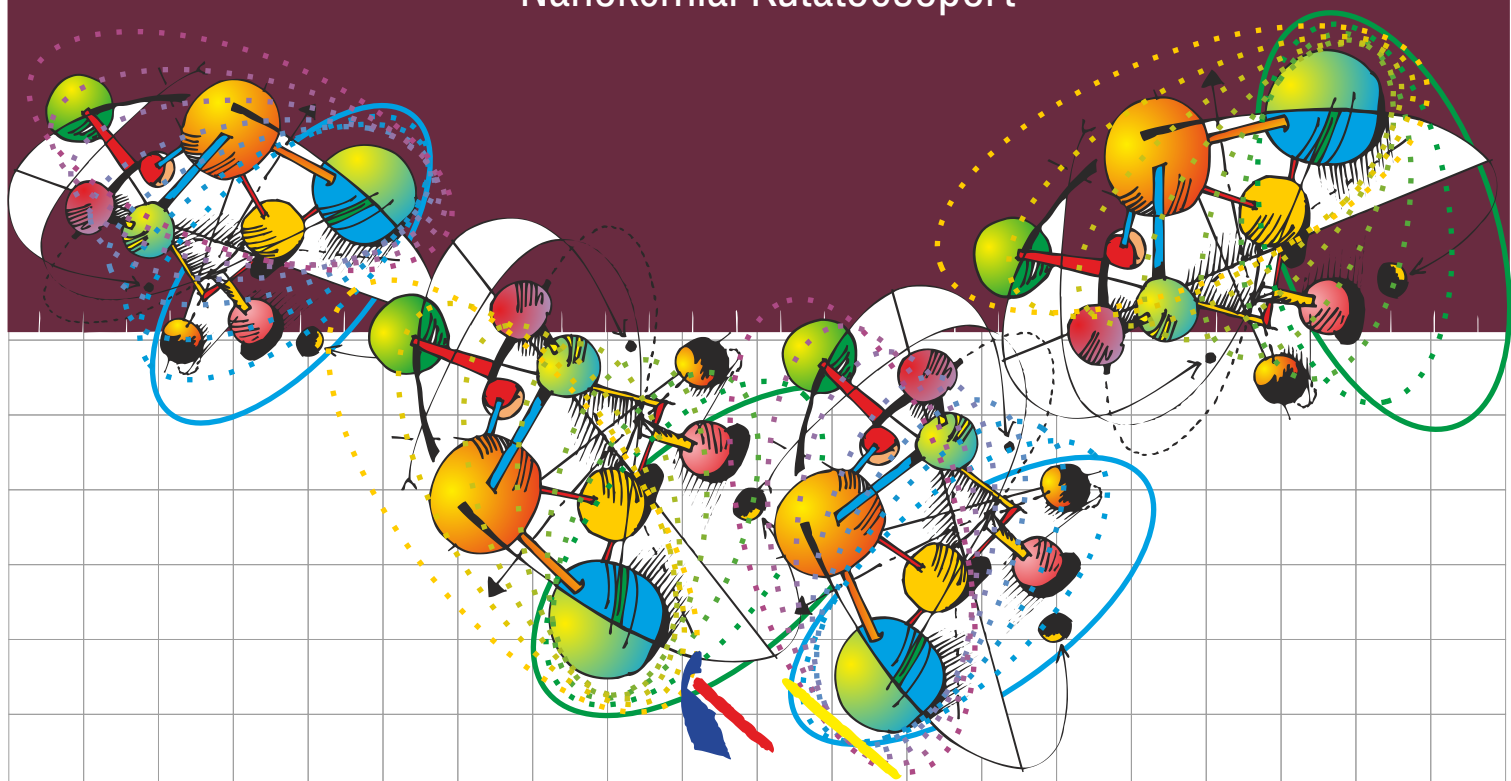


# A FIZIKAI KÉMIA ALAPJAI

Zrínyi Miklós

egyetemi tanár, az MTA rendes tagja  
Semmelweis Egyetem ÁOK, Biofizikai és Sugárbiológiai Intézet,  
Nanokémiai Kutatócsoport



# A FIZIKAI KÉMIA ALAPJAI

Zrínyi Miklós

egyetemi tanár, az MTA rendes tagja  
Semmelweis Egyetem ÁOK, Biofizikai és Sugárbiológiai Intézet, Nanokémiai Kutatócsoport

H-1089 Budapest, Nagyvárad tér 4,  
E-mail: [mikloszrinyi@gmail.com](mailto:mikloszrinyi@gmail.com)







A kiadvány a Magyar Tudományos Akadémia támogatásával készült.

© *Dr. Zrínyi Miklós* Budapest, 2015

© *Semmelweis Kiadó* Budapest, 2015

**ISBN 978-963-331-367-1**

A könyv és adathordozó (legyen az e-könyv, CD vagy egyéb digitális megjelenés) szerzői jogi oltalom és kizárólagos kiadói felhasználási jog alatt áll. Bármely részének vagy egészének mindennemű többszörözése kizárólag a szerző és a kiadó előzetes írásbeli engedélye alapján jogszerű.

	Semmelweis Kiadó
	1089 Budapest, Nagyvárad tér 4.
	<a href="http://www.semmelweiskiado.hu">www.semmelweiskiado.hu</a>

Borítóterv: Tancos László

Felelős kiadó: dr. Tancos László, igazgató

SKD: 500



***Mihail Vasziljevics Lomonoszov (1711-1765) orosz udvari költő és tudós,  
a fizikai kémia megalapítója***

*Lomonoszov polihisztor volt. Azon kívül, hogy verseket és drámákat írt, a természettudományok csaknem minden ágát művelte. A fizikai, kémiai, geológiai, geofizikai és asztrológiai vizsgálatai egyaránt úttörő jelentőségűek. A fizikai kémia szerepét abban látta, hogy az összetett testekben végbemenő folyamatokat a fizika tételeivel és kísérleteivel értelmezze. Lomonoszov legjelentősebb tudományos felismerése az anyag és mozgás megmaradása törvényének megfogalmazása és kísérleti igazolása. Bebizonyította, hogy kémiai folyamatokban a tömeg nem változik és felismerte, hogy a tömegmegmaradás és a mozgásmegmaradás törvénye szoros kapcsolatban állnak egymással. Hipotetikus úton eljutott az energia megmaradásának törvényéig, de ezt kísérleti úton bizonyítani még nem tudja. Nevéhez fűződik a flogiszton elmélet cáfolata, valamint a kalorimetria bevezetése. Életcélja hazája tudományos életének felpozícióba hozása volt. 1755-ben megalapítja a moszkvai – ma róla elnevezett – egyetemet.*

## BEVEZETÉS

Az alkotó ember alapvető feladata, hogy akaratának alávetett természeti folyamatokkal, valamint a felhasználói igényeket egyre jobban kielégítő új anyagokkal és eszközökkel járuljon hozzá a tudomány és a technika fejlődésén keresztül az életminőség javításához. A technikai és technológiai folyamatok olyan célszerűen működtetett természeti folyamatok, amelyeknek a működtetését a természeti törvények, működési igényét pedig a műszaki berendezések biztosítják. Nem változtathatjuk meg a természeti törvényeket, csak azokat a kereteket, amelyekben belül e törvények érvényesülnek. A kémikus számára a kimeríthetetlenül változatos anyag jelenti ezt a lehetőséget. Számára alapvető fontosságú a molekuláris szerkezet és a tulajdonságok közötti kapcsolat felderítése és megértése. Ennek ismeretében ugyanis adott célra tudatosan tervezett anyagot állíthat elő. A gyógyszervegyész például az élettani folyamatok befolyásolása érdekében kísérletezik újabb és újabb anyagokkal. A fiziko-kémikust főként a molekuláris szerkezet és a fizikai tulajdonságok között meglévő kapcsolat felderítése foglalkoztatja. Ezen túl pedig a fizikai és kémiai folyamatok tudatos befolyásolásával új tulajdonságú anyagok előállításának, valamint gazdaságosabb és környezetkímélő technológiák kifejlesztésének alapjait teremti meg.

Vegyí anyagaink gyártása, illetve felhasználása szinte elképzelhetetlen azok fizikai sajátságainak ismerete nélkül. Az elemek és a vegyületek sűrűsége, fagyáspontja, fajlagos hőkapacitása, gőznyomása, oldhatósága és még sok más tulajdonsága olyan adathalmaz, amely rendszerbe foglalva jelentősen növeli áttekintőképeségünket, és biztosabb alapot ad a molekuláris szerkezet és a tulajdonságok közötti kapcsolat mélyebb megértéséhez. A fizikai kémia a termodinamika tudománya segítségével végzi el a rendszerezést és keresi meg a különféle sajátságok között a kapcsolatokat. Az életfolyamatok megértése sem képzelhető el a fizikai kémia törvényeinek ismerete nélkül.

Az anyagi sajátságokat tudományágak szerint csoportosíthatjuk, beszélünk mechanikai, hőtani, elektromos, határfelületi és mágneses tulajdonságokról. A fizikai kémia ezeket szoros egységbe vonja, és mindnyájukra érvényes törvényeket fogalmaz meg. Többek között lehetővé teszi, hogy a reagáló anyagok hőtani sajátságaiból azok vegyülési hajlamára következtessünk, a mechanikai sajátságokból az olvadáspont és a nyomás összefüggését számítsuk ki, és az elektromos feszültség mérését analitikai célokra használjuk fel.

A fizikai kémia az anyag belső felépítésével és az ettől függő molekuláris kölcsönhatásokkal, valamint az anyagi rendszerben végbemenő változások befolyásolásának legáltalánosabb törvényszerűségeivel foglalkozik. Nem tesz különbséget aszerint, hogy a vizsgált rendszer az élettelen természet, vagy az élővilág része. Elméleti eszköztárát három önálló tudományág, a **statisztikus fizika** a **fenomenologikus termodinamika**, valamint az **anyagszerkezet** képezi. Kísérleti módszerei rendkívül változatosak, az egyszerű mechanikai mérésektől a bonyolult és igen drága nukleáris technikáig terjedhet.

A fizikai kémia fejlődése - a tárgy jellegénél fogva - szoros összefüggésben van a fizika és a kémia fejlődésével. A fizika fejlődése olyan új elméleti és kísérleti módszereket adhat a kémikusnak, amelyeknek kémiai jelenségekre való alkalmazása jelentősen bővítheti tudásunk. Újonnan előállított anyagok néha meglepő tulajdonságai pedig új feladatokat állítanak a fiziko-kémikusok elé. A számítástechnika utóbbi évtizedben mutatott rohamos fejlődése is új lehetőségeket nyitott számos területen.

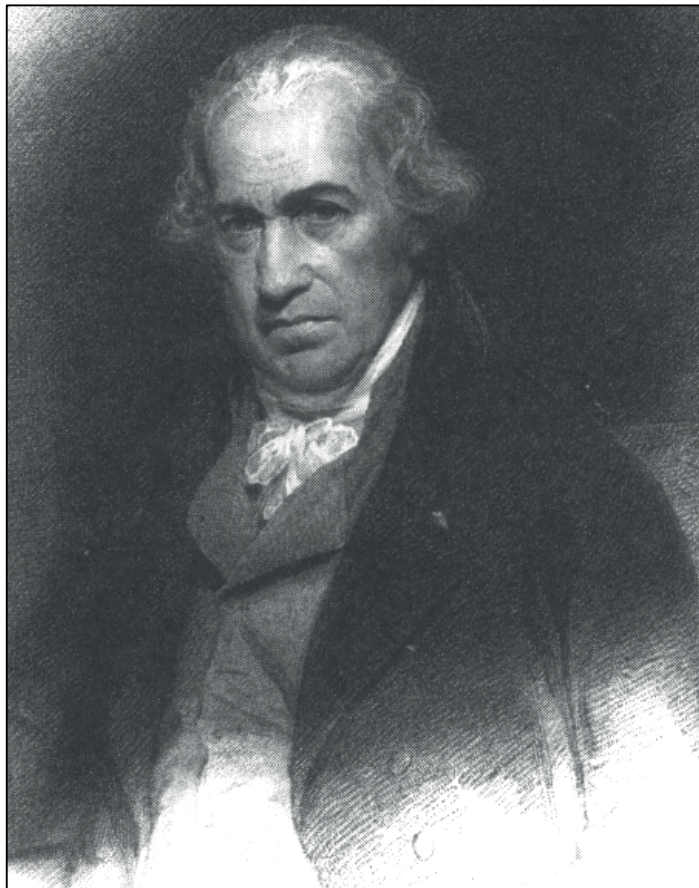
A fizikai kémia nehéz tudomány. Két évtizedre visszanyúló tapasztalataim azt mutatják, hogy a nehézség egyik fő oka a szokatlan, nem könnyen érthető, valamint a már megtanultakhoz nehezen köthető fogalmi apparátusában van. Olyan fogalmakkal, mint pl. az entrópia, szabadenergia, kémiai potenciál korábbi tanulmányaink során nem találkoztunk. Ezek jelentése, elvontságuk és szemléltetésük nehézsége miatt igen gyakran homályban marad. A másik nehézség a tárgy interdiszciplináris jellegéből adódik. A fizikai kémia vegyészeti és fizikai

ismereteken túl jártasságot követel a matematikában és a számítástechnikában is. Mindezen nehézségek csökkentése érdekében igyekeztem szemléletes képet adni és törekedtem a lehető legegyszerűbb matematikai leírásra. Ennek érdekében nem riadtam vissza az ismétlésektől sem, attól, hogy ugyanarról a fogalomról akár több helyen, többféleképpen is írjak. Fontos szempont volt számomra, hogy a könyvben lévő ismeretek könnyen tanulhatók legyenek. Ebben található ugyanis a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Vegyészmérnöki Kara fizikai kémia tananyagának jelentős része. Leendő vegyészmérnökök, biológusmérnökök és környezetmérnökök tanulnak ebből. A fogalmakat fokozatosan építjük fel, az egyszerűtől a bonyolultabbak felé haladva. Ez megkívánja, hogy fejezetről fejezetre tanuljunk, de azt is, hogy átértékeljük az előzőleg tanultak egy részét. Ami igaz volt több korlátozást tartalmazó idealizált esetre, az nem biztos, hogy igaz marad úgy általában. Ezzel a módszerrel követjük a tudomány fejlődését. Új eredmények birtokában a régi fogalmakat fokozatosan átértékeljük, vagy újakkal helyettesítjük. Annak megértéséhez, hogy milyen okok és nehézségek kényszerítenek fontos fogalmak megváltoztatására, ismernünk kell nemcsak az eredeti gondolatokat, hanem a belőlük levonható következtetéseket is. Szeretnénk odáig eljutni, hogy fizikai kémiai tudásunk birtokában több esemény bekövetkezését előre megjósolhassuk, és kísérletekkel ellenőrizhessük, hogy ezek a jóslatok - s így a kezdeti feltételezések - beigazolódnak-e. Ennek érdekében, hogy mennyiségi végkövetkeztetéseket vonhassunk le, a matematika nyelvét kell használnunk. A matematika, mint gondolkodási és következtetési eszköz nélkülözhetetlen.

A fizikai kémiára jellemző, hogy nagyon sok esetben használ leegyszerűsített modelleket és közelítő egyenleteket. A mérnöki munka maximális pontosságra való törekvése ellentmondásban van ezzel a „lezserséggel”. Akkor miért csináljuk? Ennek oka a következő. A modellek, amelyek általában igen leegyszerűsítve jellemzik a vizsgált rendszert, vagy jelenséget arra alkalmasak, hogy megértsük a legfontosabb ok – okozati összefüggéseket. A modell a bonyolult rendszer egyszerűsített, idealizált mása, amely matematikailag szabatos írja le a vizsgált rendszer bizonyos (nem összes) tulajdonságait. A modell azonban sohasem azonosítható a vizsgált rendszerrel, mert a modell a lényegesnek vélt jelenségeket kiemeli, a lényegtelennek gondolt, vagy észre sem vett jelenségeket pedig elhanyagolja. Csak a viszonylag egyszerű modellek számíthatók egzaktul. A bonyolult rendszerek részletesebb leírása egyre több közelítést igényel. A közelítő számításokkal olyan zárt alakú összefüggésekhez juthatunk, amelyeknek segítségével a mennyiségek közti kapcsolat könnyebben áttekinthetővé válik. Így ezzel a jelenségek mozgatóerőinek jobb megértéséhez járulunk hozzá. A konkrét számítások elvégzéséhez nem szükséges a közelítő formulák használata, mivel a számítástechnika és a numerikus módszerek már szerény ismerte is lehetővé teszi számunkra a pontosabb, elhanyagolásoktól mentes eredmények elérését.

A természettudományok fejlődését két tényező mozdíthatja elő, az egyik: az új ismeretek felfedezése, a másik pedig ezen ismeretek általános vonatkozásainak felismerése. Az új ismeretek nagy lendületet adhatnak a tudomány fejlődésének, de az igazi előbbrejutás nem magában az új tények megismerésében, hanem azok általánosabb érvényű megállapításában rejlik. Ez vonatkozik a fizikai kémiára is és ez az általánosításra való törekvés, áthatja e könyv (szakkönyv és tankönyv) egészét.

Köszönetemet fejezem ki a Magyar Tudományos Akadémiának az elektronikus könyv megjelentetéséhez nyújtott anyagi támogatásáért, valamint a Semmelweis Kiadónak az e-könyv megjelentetéséért. Végül, de nem utolsó sorban diákjaimat illeti a legnagyobb köszönet, akiknek érdeklődő figyelme adta az ösztönzést e nagy munka elkezdésére és folytatására.



***James Watt (1736-1819) skót feltaláló, a gőzgép tökéletesítője és szabadalmaztatója***

*A gőz energiájának megnyilvánulásait már az ókori görögök is felismerték. Az alexandriai Héron készítette el az első gőzzel működtetett szerkezetet. Az emberi munka helyettesítésére alkalmas első gőzgép Newcomen nevéhez fűződik. Ezt tökéletesítette James Watt 1765-ben. A gőzgépek széleskörű elterjedésével kezdetét vette az ipari forradalom. A gőzgépnek Watt adta a mai formáját és felkeltette az igényt a hatásfok tudományos igényű vizsgálatára. Ezzel jelentős ösztönzést adott a termodinamika alapjainak lerakásához.*

# 1 A KÉMIAI TERMODINAMIKA ALAPJAI

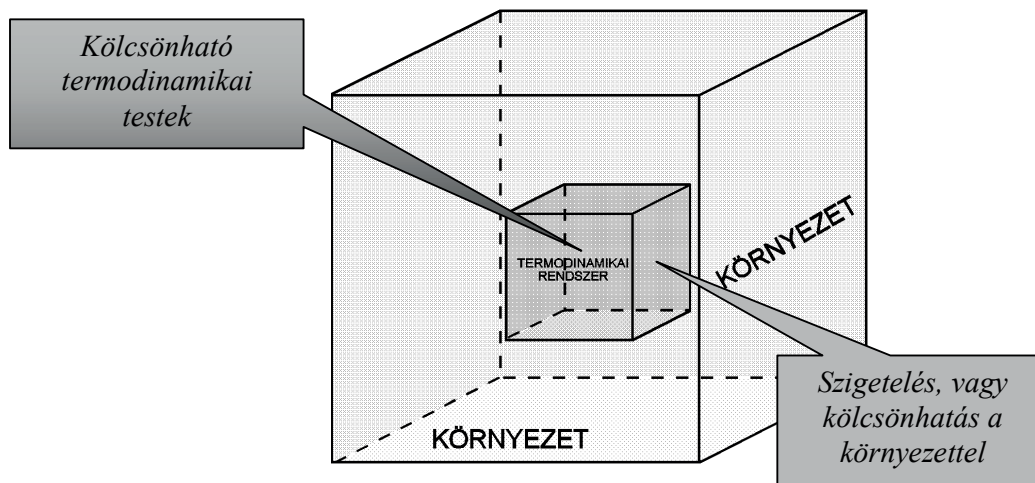
## 1.1 A termodinamikai rendszer

A termodinamika megszületésében az energia hasznosítására vonatkozó kezdeti törekvések alapvető szerepet játszottak. A gőzgép megalkotása után ugyanis fontos kérdéssé vált a hő mechanikai munkává történő átalakítása.

A termodinamika fejlődése során lényegesen módosította szemléletmódját. Kezdetben a hőjelenségekre vonatkozó, az ipari forradalom idején a hőerőgépek hatásfokának meghatározását szolgáló tudományban a nevet adó fogalom a hő (termo), fokozatosan háttérbe szorult. A termodinamika a fizikának a hőjelenségekkel foglalkozó ágából mára az **energetikai kölcsönhatások folytán fellépő egyensúlyok és folyamatok tudományává** vált. Segítségével tanulmányozhatjuk egy rendszerben egyidejűleg ható, de alapvetően eltérő (a fizikában önálló diszciplínaként kezelt) fizikai és kémiai kölcsönhatásokat, valamint folyamataikat. A kémiai termodinamika nem más, mint "vegyész szemléletű" termodinamika kémiai vagy fizikai-kémiai egyensúlyokra és folyamatokra alkalmazva. Fő feladata:

- a változások és átalakulások irányának és az egyensúlyi végállapot felé való törekvésének értelmezése, valamint
- az egyensúlyt és a hozzá vezető folyamatot befolyásoló tényezők felderítése.

Ezeket a feladatokat a klasszikus termodinamika (egyensúlyi termodinamika, termosztatika) az idő, mint változó mellőzésével, a nemegyensúlyi termodinamika (irreverzibilis termodinamika) pedig annak figyelembevételével végzi el.



1.1.1 ábra: A termodinamikai rendszer és környezete.



A termodinamikai összefüggéseket ún. **termodinamikai rendszerek** segítségével fogalmazzuk meg. Rendszernek tekintjük a világnak azt a képzelt vagy valós határfelülettel elkülönített részét, amelynek tulajdonságait vizsgáljuk. A termodinamikai rendszer éppúgy állhat egyensúlyban lévő egykomponensű, egyfázisú anyagból, mint az egyensúly felé törekvő többkomponensű, többfázisú részrendszerek ún. termodinamikai testek halmazából. Mindazt, amit a rendszer nem foglal magában, és amivel a rendszer a határfelületen keresztül érintkezik, **környezetnek** nevezzük.

A rendszer állapotát egyértelműen meghatározó mennyiségeket két nagy csoportra oszthatjuk. Beszélhetünk **extenzív** és **intenzív** mennyiségekről. Az extenzívek függenek a rendszer tömegétől és additívak. Ha a rendszert részrendszerekre osztjuk fel, akkor az extenzív mennyiségek összeadódnak. Extenzív mennyiség pl. a térfogat, a tömeg és az energia.

Az intenzív mennyiségek nem függenek a rendszer méretétől és nem additívak. Ha a rendszert részrendszerekre osztjuk fel, akkor az intenzív mennyiségek értéke nem változik meg. Intenzív mennyiség például a hőmérséklet és a nyomás.

A természetben végbemenő folyamatok mindig jól meghatározott korlátozó feltételek mellett mennek végbe. Az egyensúly is csak adott külső feltételek mellett állhat fenn. Ezeket a feltételeket **szigetelők** jelenlétével, vagy hiányával hozhatjuk kapcsolatba. A szigetelők megakadályozzák az extenzív mennyiségek ki- és beáramlását, és így megmaradó mennyiségek esetén, az egész rendszerhez tartozó értékük állandóságát biztosítják. Egy-egy extenzív mennyiség állandóságát megfelelő szigeteléssel biztosíthatjuk. Természetesen a szigetelés lehet részleges is. Egy mennyiség értékének megváltozását megakadályozhatjuk anélkül, hogy egy másik mennyiség áramlására szigetelnénk a rendszert. A szigetelés szelektivitása alapján, háromféle esetet célszerű megkülönböztetni:

- **elszigetelt** a rendszer, ha a határfelületén sem energia-, sem anyagtranszport, nem lép fel,
- **zárt** a rendszer, ha a határfelülete az energiát átengedi, az anyagot pedig nem,
- **nyílt** a rendszer, ha határán anyag és energia átmenet megengedett.

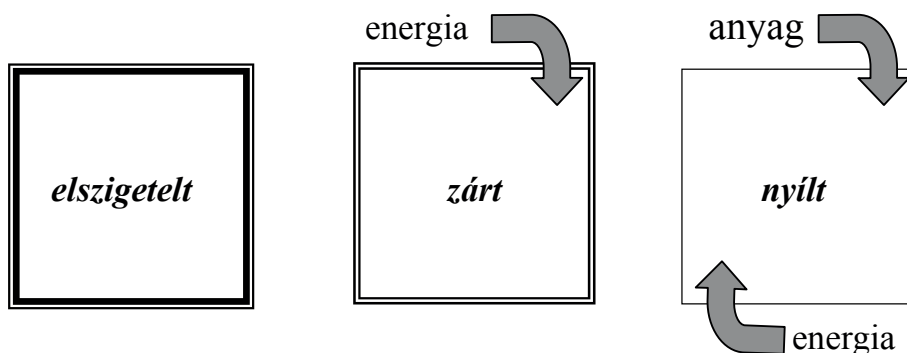
A korlátozó feltételek másik típusát a környezettel való kölcsönhatások jelentik. Ilyenkor az állapot úgy rögzíthető, hogy a rendszert "végtelen kiterjedésű" környezettel hozzuk kapcsolatba. Mivel a nagy kiterjedésű környezet intenzív mennyiségei állandók, a beléjük ágyazott véges méretű termodinamikai rendszer intenzív mennyiségei a környezettel megegyező értéket vesznek fel. A környezeti kapcsolatok alapján, az alábbi eseteket célszerű megkülönböztetni:

- **izoterm** a rendszer, ha hőmérsékletét a környezet (**termosztát**) állandó értéken tartja,
- **izobár** a rendszer, ha nyomásának állandóságát a környezet (**manosztát**) biztosítja,
- **izoterm-izobár** a rendszer, mindkét fenti feltétel egyszerre teljesül.

A szigetelés és a kölcsönhatási kapcsolat kölcsönösen kizárják egymást.

A kölcsönhatásokat alapvetően két típusba sorolhatjuk: a rendszert alkotó termodinamikai testek közötti kölcsönhatásokra, valamint a rendszer és a környezete kapcsolatát meghatározó környezeti hatásokra. E kétféle kölcsönhatást azonos elvek alapján tárgyalhatjuk.

**Zárt rendszer és környezete** között az energia fajtája szerint különböző típusú kapcsolatok (mechanikai, termikus, elektromos, stb.) alakulhatnak ki. Hatásukra impulzus-, energia-, töltés- stb. áramlások indulhatnak meg. Az, hogy melyik mennyiség áramlása jön létre, a rendszert a környezettől elválasztó határfelület, az ún. fal tulajdonságaitól függ. A **merev fal** a mechanikai kölcsönhatásokat, az **árnyékoló fal** a külső erők hatását akadályozza meg. Különösen fontos a termodinamikában az **adiabatikus fal**, amely megakadályozza a rendszer és a környezete közötti hőátadást.



**1.1.2 ábra:** Termodinamikai rendszerek típusai környezeti kapcsolatuk alapján

**Nyílt rendszerek** esetén fontos szerepet játszik a **szemipermeábilis** (félíg áteresztő) fal, amely csak bizonyos komponensek transzportját teszi lehetővé. A **stacionárius** (állandó állapotú) rendszer olyan nyitott rendszer, amelyben a termodinamikai tulajdonságok időben nem változnak.

Reagálóképességük alapján is megkülönböztethetjük rendszereinket. Ha kémiai változások is előfordulhatnak, akkor **reaktív rendszerről** beszélünk. Ennek hiányában a termodinamikai rendszerünket **nem-reaktív**nak nevezhetjük.

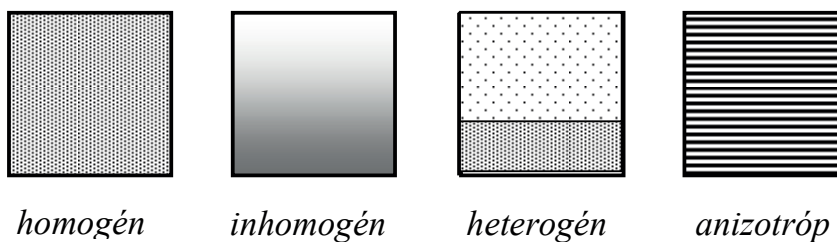
A termodinamikai rendszer tulajdonságainak térkoordinátáktól való függése alapján lehet:

- homogén:** az egyes makroszkopikus tulajdonságok minden pontban azonos értéket mutatnak (pl. tökéletesen összekevert gázelegy),
- inhomogén:** a makroszkopikus sajátságok helyről-helyre változnak, de a tulajdonságok térbeli eloszlását folytonos függvény írja le (pl. igen nagy térfogatú gázban a nyomás a magasság növekedésével csökken),
- heterogén:** a fizikai és kémiai tulajdonságokban ugrásszerű változások vannak, az egyes fázisokat valóságos határfelület választja el egymástól (pl. víz-jég keverék).



A termodinamikai rendszert komponenseinek irányfüggő tulajdonságai alapján is csoportosíthatjuk. A rendszer lehet:

- izotróp:** az anyagi tulajdonságok a tér minden irányában azonosak, nincsenek kitüntetett irányok (pl. gázok),
- anizotróp:** fizikai és kémiai tulajdonságok a tér különböző irányában nem azonosak, kitüntetett irányok vannak (pl. a réteges szerkezetű grafit).



**1.1.3 ábra:** Termodinamikai rendszerek típusai az anyag eloszlása alapján

A fizikai kémia egyik alapvető célja a kémiai szerkezet és a tulajdonságok közötti kapcsolat felderítése. A kémiai szerkezet az atomok molekulán belüli elhelyezkedésének ismeretét jelenti. A molekulák halmazából alkotott rendszer azonban jelentősen különbözik az egyedi alkotóelemeitől. A termodinamikai rendszer merőben újszerű minősége az alkotóinak egymással történő kölcsönhatásából és szakadatlan rendezett és rendezetlen mozgásából fakad. A molekulák számának növekedésével a rendszer tulajdonságai egyre bonyolultabbá és kiismerhetetlenebbé válnak. Nagyon nagy számú részecske esetében új, sajátos törvényszerűségek jelennek meg. Ezek az ún. **statisztikus törvények**, amelyek csak nagyszámú részecskéből álló rendszerekre érvényesek és nem vezethetők vissza tisztán mechanikai törvényekre. Így bár a kevés számú molekulából álló rendszer tulajdonságait a mechanika törvényei alapján értelmezhetjük, sok részecske együttműködése minőségileg új törvényszerűségeket eredményez.

Az atomi távolság skálán történő folyamatok összekapcsolása a rendszer egészének globális tulajdonságaival rendkívül nehéz feladat. A nehézség fő oka, hogy nincsenek azonos érvényességű a mikroszkopikus-, valamint makroszkopikus világra vonatkozó törvények, sőt a mikro- és makrovilág számos törvénye egymásnak ellentmondó:

- A mikroszkopikus leírásnál diszkrét részecskékkel, míg a makrovilágban kontinuumokkal dolgozunk.
- A mikrovilág törvényei valószínűségi jellegűek, míg a makroszkopikus rendszerek leírásánál determinisztikus törvényeket használunk.
- Az atomi szintű energiatikai jelenségek a kvantumhatások miatt nem folytonosak, ellentétben a makroszkopikus tulajdonságokra vonatkozó folytonos átmenetekkel.

- A mikrovilág törvényeiben az időnek nincs kitüntetett szerepe, minden elemi molekuláris eseménynek létezik a pontos fordítottja is. A makroszkopikus anyaghalmozatok spontán folyamatai mindig határozott irányt követnek, ezzel ellentétes irányú folyamatok nem játszódnak le önként (irreverzibilitás).
- A mikrovilágban az individuális tulajdonságok a meghatározók, míg a makrovilágban a kollektív sajátosságok érvényesülnek.
- A mikrovilágban a mozgás látszólag örökké tartó jellege szöges ellentétben áll a makrovilág egyensúlyra törekvő jelenségeivel.

Ezen eltérések figyelembe vételének és összhangba hozásának érdekében a termodinamika történetében két vonulat ismerhető fel. A **fenomenologikus termodinamika** a makroszkopikusan megnyilvánuló jelenségeket tanulmányozza anélkül, hogy figyelembe venné a rendszer atomos és molekuláris szerkezetét. Csak közvetlenül mérhető, vagy ezekből számítható mennyiségeket használ. Ennek következtében törvényei függetlenek a részletes kémiai szerkezettől, érvényességük általános és mindaddig cáfolhatatlan, ameddig a tapasztalatokon nyugvó két főtétele az energiamegmaradás elvét és az entrópia növekedés tételét kísérleti tények meg nem cáfolják.

A **statisztikus termodinamika** kiinduló pontja az, hogy bármely makroszkopikus test igen nagy számú részecskéből (atomból, vagy molekulából) épül fel. Bár ezek mozgása leírható a klasszikus mechanika (vagy kvantummechanika) törvényeivel, a rendszer nagyon sok molekulájának egyenként történő reménytelen nyomon követése helyett, statisztikus módszerekkel dolgozik. Feltételezi azt, hogy az egyforma atomok és molekulák közül egyiket sem tünteti ki a természet, tehát bármely azonos energiájú elrendezésük (eloszlásuk) ugyanolyan valószínű. Ezen eloszlások számának ismerete teszi lehetővé a makroszkopikus tulajdonságok molekuláris szintű értelmezését, valamint a molekulaszervezetből adódó különbségek makroszkopikus megnyilvánulásainak megértését. A statisztikus törvényszerűségek csak azok között a korlátok között vizsgálhatók, amelyek az ún. **ergodikus feltételt** kielégítik. Ez utóbbi azt jelenti, hogy a nagyszámú részecskéből álló sokaság bármelyik időszakban azonos statisztikai törvényekkel írható le, a statisztikus törvényszerűségek nem változnak az időben.

A statisztikus módszerek alkalmazhatósága elvileg nem korlátozott, a számítások elvégzése azonban magas szintű matematikai és számítástechnikai ismereteket igényel. A fenomenologikus- és statisztikus termodinamika egymást kölcsönösen kiegészítik. A fenomenologikus termodinamika általános eredményei a statisztikus módszerek eredményeivel tehetők teljessé. A termodinamikai rendszer leírásánál fontos szempont az is, hogy a maximális információtartalmat minimális számú mennyiség fejezze ki.

### 1.1.1 A termodinamikai rendszer állapotának makroszkopikus jellemzése.

Egy homogén, izotróp rendszer állapotán a mérhető fizikai mennyiségekkel jellemzett tulajdonságainak összességét értjük egy adott pillanatban. Ezt olyan makroszkópos tulajdonságokkal jellemezhetjük, amelyekhez tartozó mérőszámok egyértelmű függvényei a rendszer állapotának. A rendszer állapotától függő makroszkópos jellemzőket **állapothatározóknak** (állapotjelzőknek) nevezzük. Például gázhalmazállapotú test állapotát a tapasztalat szerint nyomása, térfogata és kémiai komponenseinek mennyisége egyértelműen meghatározza. A kémikus az anyag mennyiségét leggyakrabban **mólokban** méri. Ez arányos az anyagban lévő molekulák számával. Kémiai folyamatoknál a komponensek anyagszámát tekintjük állapotjelzőnek.

A rendszer egyensúlyi állapotban van, ha - változatlan környezet mellett - az állapotjelzők egyike sem változik. A termodinamikai rendszer állapota nem-egyensúlyi, ha állapotjelzői időben változnak. Az átalakulás **kvázisztatikus**, ha az állapotjelzők olyan lassan változnak, hogy a rendszert minden pillanatban egyensúlyban lévőnek tekinthetjük. Például hengerbe zárt gáznak dugattyú segítségével történő összenyomása csak akkor tekinthető kvázisztatikusnak, ha a külső (dugattyúra ható) nyomás növekedése nagyon lassú és a dugattyú elmozdulása rendkívül kis sebességgel megy végbe. Ebben az esetben a dugattyú felületére ható külső nyomás,  $p_k$  közel egyenlő a hengerbe zárt gáz  $p$  nyomásával. A kvázisztatikus összenyomás feltétele tehát,  $p_k = p$ .

Az olyan átalakulást (állapotváltozást) amelynek során a kezdeti állapotából kimozdított termodinamikai rendszer a végállapotból az eredeti állapotba ugyanazonokon a közbeeső egyensúlyi állapotokon keresztül jut vissza, **reverzibilis** (megfordítható) állapotváltozásnak nevezzük. Minden reverzibilis folyamat kvázisztatikus, de a fordított állítás már nem igaz. A kvázisztatikus és reverzibilis folyamat tudományos absztrakció. Olyan a valóságban nem létező határeset, amelyet el nem érhetünk, de tetszőlegesen megközelíthetünk. Hogy ez a határeseti megközelítés milyen esetekben okoz hibát, arra az 1.3.1 fejezetben térünk ki részletesebben.

Az **állapotfüggvény** az állapotjelzők olyan többváltozós függvénye, amelyeknek értéke csak az adott állapottól, megváltozása pedig csakis a kezdeti és végállapottól függ, tehát független attól az úttól, amelyen a rendszer a kezdeti állapotból a végállapotba jutott. A termodinamikában az állapotfüggvények között kitüntetett szerepe van a rendszer energiájának, térfogatának, nyomásának, valamint a hőmérsékletének.

Az állapotfüggvények megváltozásának kiszámításához tetszőleges utakat választhatunk, még olyanokat is, amelyek a valóságban nem kivitelezhetők, hiszen a változás nagysága úgyszólván csak a kiindulási és a végső állapottól függ. Egy nemzetközileg elfogadott konvenció szabályozza a termodinamikai állapotfüggvények standard értékeit. A tiszta anyagok  $p^\circ = 10^5 \text{ Pa}$  nyomású állapotát tekintjük **standard állapotnak**. A standard állapot jelzésére a felső indexbe írt  $^\circ$  jelölés szolgál. A standard szó nem jelenti a hőmérséklet rögzítését, tehát bármely hőmérsékleten beszélhetünk standard állapotról. A standard állapot megválasztása önkényes, de alapvető jelentőségű, mivel a termodinamikai függvények számértéke ettől is függ.

Az állapotfüggvények között megkülönböztetünk **extenzíveket** és **intenzíveket**. Az extenzívek függenek a rendszer tömegétől és additívak. Ha a rendszert részrendszerekből rakjuk össze, akkor az extenzív tulajdonságok összeadódnak. Extenzív mennyiség, pl. a tömeg, a térfogat, az energia, stb. Az intenzív állapotfüggvények nem függenek a rendszer méretétől és nem additívak. Ebbe a típusba sorolható, pl. a hőmérséklet és a nyomás. Ezek termodinamikai folyamatok során kiegyenlítődésre törekszenek.

Több olyan intenzív jellegű, **fajlagos állapotjelzőt** használunk, amelyet extenzívból származtatunk olyan módon, hogy egységnyi tömegre, anyagmennyiségre, térfogatra, tehát egy másik extenzív mennyiségre vonatkoztatjuk. Ebbe a csoportba tartoznak a koncentrációk és a sűrűségek, valamint a fajlagos hőkapacitás, a fajlagos térfogat, vagy a moláris térfogat stb. Minden fajlagos mennyiség két extenzív mennyiség hányadosaként adható meg.

A rendszer és a környezete között az egyes kölcsönhatásokkal kicserélt energia függ attól, hogy a rendszer milyen úton (közbeneső állapotokon keresztül) jutott a kezdetitől a végső állapotba: a kicserélt energia (pl. a hő és a munka) – ellentétben a rendszer teljes energiájával - **útfüggvény**. Ilyen útfüggvény pl. a hő vagy a mechanikai munka.

További fontos adat még a makroszkopikus rendszer **szabadsági fokainak** a száma. A szabadsági fokot az 1.1.2 ábra szerint a falak által megengedett olyan beavatkozások száma adja meg, amelyeket bizonyos határok között egymástól függetlenül változtathatunk anélkül, hogy ennek hatására a rendszernek homogén kémiai összetételű, homogén fizikai szerkezetű és önállóan kialakult határfelületekkel elkülönülő része, a **fázisok** száma, megváltozna, azaz meglevő fázis eltűnne, vagy új fázis keletkezne. Az elszigetelt rendszer szabadsági foka nulla. A zárt rendszeré egy, ha csak hőközlés lehetséges, kettő, ha a hőközlés közben térfogat is változhat. Nyílt rendszeré:  $n + 2$ , ahol  $n$  a rendszerbe jutó, vagy onnan eltávozó komponensek számát jelöli. Vegyük észre, hogy szabadon az extenzív sajátságokat (a rendszer energiáját, térfogatát és anyagmennyiségét) változtathatjuk. A szabadsági fokra vonatkozó példákat a 1.1.3 fejezetben találhatunk

Változatlan környezetben lévő termodinamikai rendszer előbb-utóbb egyensúlyi állapotba jut. Az egyensúlyi állapotot jellemző állapothatározók között mindig megtalálhatók a környezetre jellemző mennyiségek is. Például, ha a vizsgált termodinamikai rendszerünk hőmérsékletének állandóságát biztosítjuk, akkor egyensúlyban a rendszer és a környezetének (jelen esetben a termosztátnak) a hőmérséklete megegyezik.

### 1.1.2 Anyagi jellemzők: állapotjelzők és állapotmennyiségek

Egy termodinamikai rendszer állapota alatt sajátságainak összességét értjük. Meg kell különböztetnünk **állapotjelzőket** és **állapotmennyiségeket**. Az állapotjelzők kizárólag a rendszer pillanatnyi állapotára adnak felvilágosítást. Ezek közül a leggyakrabban a hőmérsékletet, a nyomást, a térfogatot és a koncentrációkat használjuk. Az állapotjelzők matematikai értelemben állapotfüggvények. Az állapotjelzők közötti függvénykapcsolatot **állapotegyenletnek** nevezzük. A fizikai kémiában alapvető szerepet játszanak az állapotegyenletek, amelyek az egyensúlyban lévő rendszer állapotfüggvényei között teremtenek kapcsolatot. Például a tökéletes gáz állapotegyenlete:

$$pV = nRT \quad \text{vagy} \quad pV_m = RT \quad (1.1.1)$$

ahol,  $R$  az egyetemes gázállandót és  $V_m$  a móltérfogatot jelöli. A fenomenologikus termodinamika nem teszi lehetővé állapotegyenletek levezetését. Ezeket kísérleti tapasztalatok alapján, vagy mikroszkopikus modellekre támaszkodva (a statisztikus fizika eszköztárát felhasználva) fogalmazhatjuk meg.

Az állapotmennyiségek a rendszert ért külső hatásokkal szembeni viselkedésére adnak felvilágosítást, ezért ezeket igen gyakran **válasz függvényeknek** nevezi a szakirodalom. Az állapotmennyiségeket csoportosíthatjuk a külső hatás jellege szerint. Beszélhetünk kalorikus<sup>1</sup>, mechanikai, kémiai és elektromos állapotmennyiségekről.

A kalorikus állapotmennyiségek közé soroljuk a hőhatással előidézett változások jellemzőit: a **hőtágulást**, a **feszülést** és a **hőkapacitást**.

Az  $\alpha$  **térfogati hőtágulási együttható** megadja állandó nyomáson az egységnyi hőmérséklet változás hatására bekövetkező relatív térfogatváltozás mértékét:

$$\alpha = \frac{1}{V_o} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (1.1.2)$$

ahol  $V_o$  a kezdeti, vonatkozási térfogatot jelöli.

A  $\beta$  **feszülési együttható** állandó térfogaton egységnyi hőmérsékletváltozással előidézett nyomásváltozás nagyságát mutatja meg:

$$\beta = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (1.1.3)$$

A **moláris hőkapacitás** (mólhő) és **fajhő** arra ad felvilágosítást, hogy a vizsgált anyag egy mólja, vagy grammja hőmérsékletének a megváltoztatásához milyen nagyságú termikus energia (hő) szükséges. Mivel az egységnyi hőmérsékletváltoztatáshoz szükséges energia nagysága függ a hőközlés módjától, ezért meg kell jelölnünk és meg kell különböztetnünk a kísérleti feltételeket. A hőkapacitásoknál beszélhetünk **állandó térfogathoz tartozó moláris hőkapacitásról** (izochor mólhőről),  $C_{m,V}$  vagy **állandó nyomáson mért moláris hőkapacitásról** (izobár mólhőről)  $C_{m,p}$ . Miután a térfogat állandó értéken történő tartása a vizsgált rendszer, (vagy éppen az edény) hőtágulása miatt nehéz feladat, valamint nagyon sok

---

<sup>1</sup> Nevét a hő "calore" szóból kapta.

folyamat állandó (atmoszferikus) nyomáson játszódik le, ezért gyakrabban használjuk az állandó nyomáshoz tartozó hőkapacitásokat.

$$C_{m,p} = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p \quad C_{m,V} = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V \quad (1.1.4)$$

A fenti definíciókban  $Q$  a rendszerrel közölt hő,  $n$  pedig az anyagmennyiséget jelöli. Mivel a moláris hőkapacitások maguk is hőmérsékletfüggők, továbbá a nyomástól és a térfogattól is függhetnek, ezért használjuk a fenti parciális differenciálhányadosokkal megadott definíciókat. Az 1.1.4-es összefüggésekkel megadott kétféle mólhő nem egyezik meg egymással. A fajhők és a mólhők között a molekulatömeg teremti meg a kapcsolatot. Ha egy anyag tömege  $m$ , izobár fajhője  $c_p$  és molekulatömege  $M$ , akkor az izobár moláris hőkapacitása:

$$C_{m,p} = M \cdot c_p \quad (1.1.5)$$

Hasonló összefüggés írható az állandó térfogathoz tartozó fajhő és mólhő kapcsolatára.

A mechanikai állapotmennyiségek: a **kompresszibilitás** a **feszülési együttható**.

A kompresszibilitás az egységnyi nyomásváltozással kapcsolatos relatív térfogatváltozás. A nyomás megváltoztatásának két szélső esete lehetséges. Ha a változás állandó hőmérsékleten történik, akkor a jellemző mennyiség a  $\kappa_T$  **izoterm kompresszibilitás**. Ha a nyomás adiabatikus körülmények között változik, akkor a  $\kappa_S$  **adiabatikus kompresszibilitást** használjuk.

$$\kappa_T = -\frac{1}{V_o} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad \kappa_S = -\frac{1}{V_o} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \quad (1.1.6)$$

A fenti összefüggésben az  $S$  index az adiabatikus körülményekre utal.

Vegyük észre, hogy az izoterm kompresszibilitás, a térfogati hőtágulási együttható, valamint a feszülési együttható ugyanazt a három mennyiséget, a nyomást, a hőmérsékletet és a térfogatot tartalmazza. Mivel e három mennyiség nem független egymástól, ezért a belőlük származtatott állapotmennyiségek között kapcsolat van. Használjuk ki az (0.7)-es és (0.8)-as összefüggéseket. Ezeknek segítségével kifejezhető a feszülési együttható a másik két mennyiség segítségével:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{-1}{\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p} \quad (1.1.7)$$

Ezt átrendezve megkapjuk a három mechanikai állapotmennyiség közötti kapcsolatot:

$$\beta = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{-\frac{1}{V} \left( \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial T} \right)_p}{\frac{1}{V} \left( \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial p} \right)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T} \quad (1.1.8)$$

Ezt az állapotmennyiségek közötti összefüggést a 4. fejezetben fogjuk kihasználni.

### 1.1.3 A fázisok és komponensek számának kapcsolata

Egy termodinamikai rendszer fontos jellemzői közé tartozik a fázisok és a komponensek száma, valamint a makroszkopikus rendszer szabadsági foka.

**A fázis a rendszernek azonos kémiai összetételű, homogén, vagy inhomogén fizikai szerkezetű és önállóan kialakult határfelületekkel elkülönülő része.** Nem ugyanaz a fogalom, mint a halmazállapot. Például az összeöntött víz és széntetraklorid két fázisra válik (nem elegyedik), noha mind a kettő folyadékállapotban van. **A komponens** egyfajta kémiai anyag, amely a rendszernek a kémiai tulajdonságai alapján megkülönböztethető része. A szabadsági fok megadja azon függetlenül változtatható intenzív állapotjelzők számát, amelyek bizonyos határon belül szabadon változtathatók anélkül, hogy a rendszerben lévő fázisok száma változna.

Ha egy zárt rendszerben nem játszódik le kémiai reakció, akkor a komponensek száma nem változik, legfeljebb ezek mennyiségének fázisok szerinti megoszlása. Fontos annak az ismerete, hogy adott körülmények között hány fázis lehet egymással egyensúlyban.

Jelöljük a komponensek számát  $K$ -val, a fázisok számát  $F$ -el, valamint a szabadsági fokot  $SZ$ -el. A függetlenül változtatható adatok számát, a szabadsági fokot úgy kapjuk meg, hogy levonjuk a független állapotjelzők számából a közöttük fennálló kapcsolatokat jellemző független egyenletek számát:

$$SZ = \text{állapotjelzők} - \text{egyenletek száma} \quad (1.1.9)$$

Először vizsgáljuk meg, hogy egyetlen fázist hány adat jellemez. Ismerjük minden egyes komponens fázisbeli koncentrációját, valamint a hőmérsékletet és a nyomást. Ez összesen  $K+2$  adat. Ezek száma csökkenthető, ha a koncentrációkat móltörttel adjuk meg<sup>1</sup>. A móltörtek összege ugyanis mindig egy, ezért elegendő  $K-1$  koncentráció adatot megadni. Ehhez jön még a hőmérséklet és a nyomás, amely mindegyik fázisban azonos. A független adatok (állapotjelzők) száma tehát:  $K+1$ . Ha most  $F$  fázisunk van, akkor a független állapotjelzők száma:  $F(K+1)$ . Az egyensúly feltétele az intenzív jellegű állapotváltozók azonossága. Ha például a hőmérsékletet nézzük, akkor az  $F$  fázis termikus egyensúlyát  $F-1$  darab egyenlettel írhatjuk le. Mivel összesen  $K+2$  intenzív mennyiségünk van ( $K$  számú koncentráció és a hőmérséklet meg a nyomás), ebből következik, hogy az egyenletek száma:  $(K+2)(F-1)$ . A szabadsági fokok száma pedig:

$$SZ = F(K+1) - (K+2)(F-1) \quad (1.1.10)$$

A fenti egyenletet átrendezve megkapjuk a **Gibbs-féle fázisszabályt**:

$$F + SZ = K + 2 \quad (1.1.11)$$

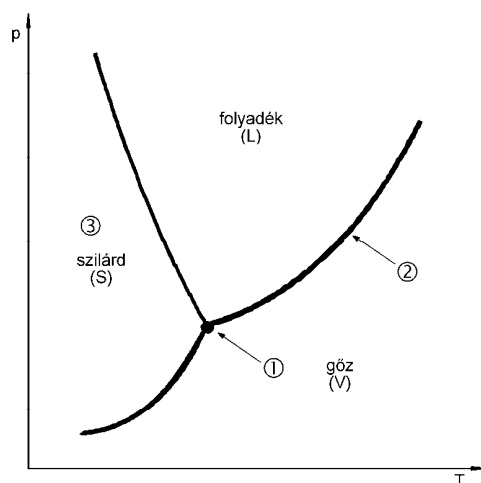
Különböző fázisok egyensúlyi viszonyait feltüntető ábrát **fázisdiagramnak** nevezzük. Nincs általános szabály arra nézve, hogy a fázisdiagramot milyen változók függvényében rajzoljuk meg. Igen gyakran tüntetjük fel a nyomást a hőmérséklet függvényében. Ilyen diagramot mutat az 1.4. ábra. Többkomponensű rendszerek fázisdiagramjaiban gyakran tüntetjük fel az összetételt a hőmérséklet függvényében.

---

<sup>1</sup> Meg kell jegyeznünk, hogy a komponensegyensúly feltétele nem a koncentrációk egyenlősége, hanem – mint később látni fogjuk – a kémiai potenciáloké. Ez azonban nem befolyásolja a feltételi egyenletek számát.



A nyomás – hőmérséklet fázisdiagramon a görbék megadják azokat az összetartozó hőmérséklet és nyomás értékeket, amelyeken két fázis van egymással egyensúlyban. A görbék közötti tartományok azokat a hőmérséklet és nyomás adatokat tartalmazzák, amelyeken csak egyetlen fázis lehetséges. A fázisokat elválasztó görbék metszéspontja, az ún. **hármaspont**, amelynél három fázis van egymással egyensúlyban. A diagramról leolvasható, hogy a hőmérséklet vagy a nyomás változtatása milyen folyamatot indít el. Vizsgáljuk meg a fázisszabályból levonható következtetések érvényességét a víz fázisdiagramján, amelyet az 1.1.4. ábra mutat.



**1.1.4 ábra:** A víz fázisdiagramjának jelleggörbéje

A fázisdiagramon különböző számokkal jelöltünk meg pontokat. Az 1-es pont a víz hármaspontját jelzi, ahol a jég, a víz és a vízgőz van egymással egyensúlyban. Itt  $K=1$ ,  $F=3$ , amiből következik, hogy  $Sz=0$ . Az  $Sz=0$  azt jelenti, hogy ha bármely állapotváltozó értékét megváltoztatjuk, akkor valamelyik fázis biztosan eltűnik.

A 2-es ponthoz  $K=1$  és  $F=2$  tartozik. A szabadsági fokok száma  $Sz=1$ . Ez azt jelenti, hogy az egyik állapotjelző értékét megváltoztathatjuk anélkül, hogy a fázisok száma megváltozna. Ha például megváltoztatjuk a hőmérsékletet, akkor a gőznyomás változik meg úgy, hogy az új állapothoz tartozó  $(p, T)$  pont a görbén marad, azaz továbbra is a víz egyensúlyban marad a gőzével. A 3-as pontnál  $K=1$ ,  $F=1$  ami azt jelenti, hogy a rendszer szabadsági fokának száma 2. Ebből következik, hogy akár a hőmérsékletet, akár a nyomást változtatjuk kis mértékben, a jég-fázis megmarad. Megjegyezzük, hogy az 1.4 ábrán bemutatott víz fázisdiagramja nem tipikus, hanem inkább a kivételek közé tartozik. Anyagaink nagy többségére ugyanis az a jellemző, hogy szilárd fázist a folyadékfázistól elválasztó fázishatár meredeksége a vízével ellentétes. A víz esetében ennek a görbének a meredeksége negatív, míg más anyagoknál ez pozitív. Erre példa a  $CO_2$  8.1.7 ábrán bemutatott fázisdiagramja.

### 1.1.4 A termodinamikai hőmérséklet és nyomás

A termodinamika egyik alapmennyisége a hőmérséklet. Ez a fogalom a hideg-, ill. melegérzetből fejlődött ki. A hőjelenségekkel kapcsolatos egyik alapvető felismerés, miszerint a hő és a hőmérséklet nem azonos, **Joseph Black** skót kémikus nevéhez fűződik. Ennek elfogadtatása nagy nehézségekbe ütközött, mivel ez ellentmondásban van a tapintással nyert hőérzettel. Gondoljunk például arra, hogy télen az azonos hőmérsékletű vas és fa közül a vasat sokkal hidegebbnek érezzük. Az első hőmérséklet-mérő készüléket **Galileo Galilei** alkotta meg.

Az érzékelt meleget a XVII. században sikerült összefüggésbe hozni folyadékok hőtágulásával. 1631-ben **Jean Rey** francia orvos megalkotta az első lázmérőt, amely - akárcsak a mai - egy folyadéktartályból és egy kapillárisból áll. A lázmérőbe vizet töltött. 1641-ben II. Ferdinánd, Toscana nagyhercege alkohollal töltött "termoszkópot" készített, az időjárás megfigyelésére. A termoszkópnak már volt skálája, az alján a "legnagyobb téli hideg", a tetején a "legnagyobb nyári meleg" volt bejelölve. A ma legelterjedtebb hőmérsékletskálát egy svéd csillagásznak, **Anders Celsius**nak köszönhetjük. Ő javasolta 1742-ben, hogy **Gabriel Daniel Fahrenheit** német kutató által bevezetett hőmérsékleti skálát, egy jobban kezelhető 100 fokos skálával váltsák fel. A víz forráspontját 0 foknak vette, az olvadáspontját pedig 100 foknak. Ezt a már 100 fokos hőmérsékleti skálát **Carl von Linne** fordította meg, úgy ahogy napjainkban is használjuk.

A hőtáguláson alapuló hőmérőkkel kapcsolatban hamar felmerült az a gond, hogy ha különböző folyadékot töltünk ugyanabba az edénybe, a skálák nem esnek egybe, mivel a hőtágulás mértéke az anyagi minőségtől is függ. A ma használatos konvencióban ezért nem valamely folyadék hőtágulását vesszük alapul, hanem gázok  $p$  nyomásából és a  $V_m$  móltérfogatából képzett  $pV_m$  szorzat értékét. E választás mellett szól az az érv, hogy a tapasztalatok szerint különféle gázok nulla nyomásra extrapolált

$$\lim_{p \rightarrow 0} pV_m \quad (1.1.12)$$

értéke független a gáz minőségétől. A szabványos hőmérsékleti skálát a 100 °C-hoz tartozó  $(pV_m)_{100}$  és a 0 °C-hoz tartozó  $(pV_m)_0$  különbségére vonatkoztatjuk. Ha  $t$  hőmérsékleten a zérus nyomásra extrapolált szorzat  $(pV_m)_t$ , akkor a termodinamikai hőmérséklet Celsius fokban kifejezve:

$$t = \frac{(pV_m)_t - (pV_m)_0}{(pV_m)_{100} - (pV_m)_0} 100 \quad (1.1.13)$$

Az eddigi legpontosabb mérések szerint:

$$(pV_m)_0 = 2271.06 \text{ J/mol}, \quad (1.1.14)$$

$$(pV_m)_{100} = 3102.50 \text{ J/mol}. \quad (1.1.15)$$

Ezeket az értékeket (1.1.16) -ba helyettesítve, azt kapjuk, hogy

$$t = \frac{(pV_m)_t}{8.314} - 273.15. \quad (1.1.16)$$

A fenti egyenletből kiolvasható, hogy a legalacsonyabb hőmérsékletet akkor kapjuk, ha  $(pV_m)$  szorzat értéke zérussá válik. Ehhez az esethez  $t = -273,15^\circ\text{C}$  tartozik. Az (1.16)-os egyenletben lévő  $-273,15$ -ös állandó kiküszöbölése érdekében definiálhatunk egy a Celsius skálától eltérő hőmérsékleti skálát a következő módon. Az új skálán a hőmérséklet mérőszáma mellé K jelet teszünk Lord **Kelvin** tiszteletére, akinek a termodinamikai hőmérséklet megalkotását köszönhetjük.

$$T[K] = t[^\circ\text{C}] + 273,15. \quad (1.1.17)$$

Az új skálán a termodinamikai hőmérsékletet a

$$T = \frac{(pV_m)}{8,314} \quad (1.1.18)$$

kifejezéssel kapjuk meg. A nevezőben szereplő állandót egyetemes gázállandónak, (vagy **Regnault** állandónak) nevezik és  $R$ -rel jelöljük, értéke  $R=8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Ennek felhasználásával a (1.18)-as egyenletet átrendezhetjük és megkapjuk a tökéletes gáz (1.1)-es állapotegyenletét.

A hőmérséklet jellemzésére ma háromféle skálát használunk. A termodinamikában a Kelvin-féle, Európában a Celsius-féle, míg az USA-ban és néhány más országban a Fahrenheit-féle skálát használják. A Celsius és a Fahrenheit féle skála közötti kapcsolat a következő:

$$T[^\circ\text{C}] = \frac{5}{9}(T[^\circ\text{F}] - 32) \quad (1.1.19)$$

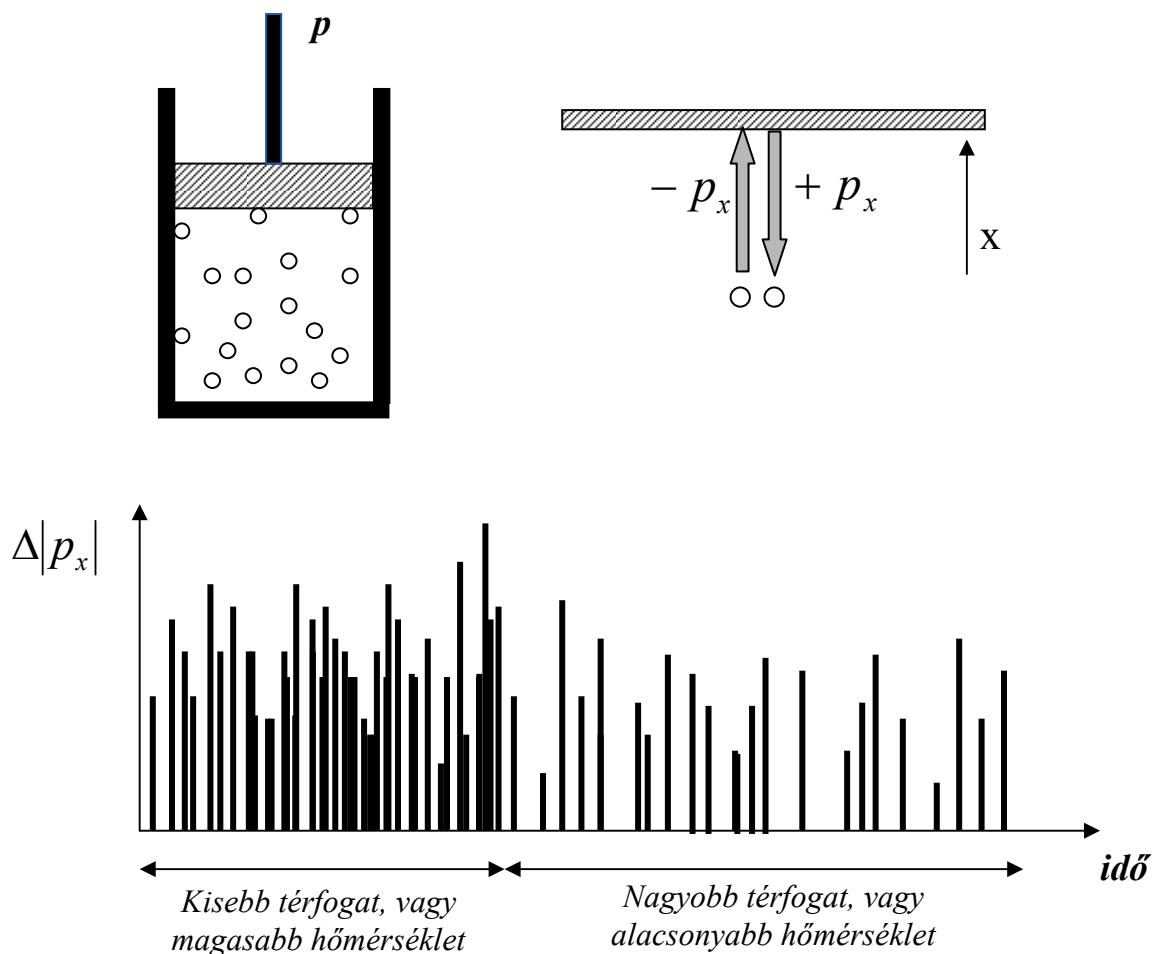
A nyomás valamely felületre ható  $f$  nyomóerő nagyságának és az  $A_s$  felületnek a hányadosa:

$$p = \frac{f}{A_s}. \quad (1.1.20)$$

Erő/felület dimenziójú, egysége ennek megfelelően:  $N/m^2 = Pa$ . A fizikai kémiában a nyomást igen gyakran *bar*-ban adjuk meg.  $1 \text{ bar} = 10^5 Pa$ . Gyakran használatos még az atmoszféra (*atm*):  $1 \text{ atm} = 1,01325 \cdot 10^5 Pa = 1,01325 \text{ bar}$ .

Az (1.1.20)-as összefüggés értelmezése nem jelent problémát a mechanikában, amikor makroszkopikus testek által kifejtett nyomást vizsgáljuk. De mit jelent a nyomás gázok esetén? Nyomás a gáz belsejében is van, akkor is, amikor nincs olyan felület, amelyre erő hatna. **A gáz nyomása a molekulák által szállított impulzus áramsűrűsége.** A következőkben ezt vizsgáljuk részletesebben..

A nyomás molekulák kinetikus energiájának egyik legszembevetőbb megnyilvánulása, amelynek nagysága egy adott felülettel ütköző részecskék számától és sebességétől függ. A nyomást a fal egységnyi felületére merőlegesen ható erők átlagértéke adja meg. Ez pedig a a fallal történő ütközések során bekövetkező impulzusváltozásokból adódik, mivel az erő, az időegység alatt bekövetkezett impulzus változás. Az erő kiszámítása érdekében először csak egyetlen molekula és a felület közötti ütközést vizsgáljuk. Tételezzük fel, hogy a falnak ütköző molekulák teljesen rugalmasan verődnek vissza. Szemeljünk ki egy  $m$  tömegű molekulát, és vizsgáljuk ennek  $x$  irányú mozgását. Ehhez a mozgáshoz  $p_x = mv_x$  nagyságú impulzus tartozik. Ha egy molekula a fallal rugalmasan ütközik, akkor  $-p_x$  nagyságú impulzusa  $+p_x$ -re változik, ahogy azt az 1.1.5-ös ábra mutatja. A többi impulzus komponens  $p_y$  és  $p_z$  változatlan marad. Az ütközés során a falnak átadott impulzus tehát,  $\Delta p_x = 2|p_x|$ , ahol  $| \ |$  az abszolútértéket jelöli.



**1.1.5 ábra:** A nyomás, mint az impulzus változásának átlaga

Mivel az erő az impulzus időbeli változása (az impulzus idő szerinti deriváltja) ebből következik, hogy a molekulák által a falra kifejtett nyomást az időegység alatti impulzusváltozások átlagából kaphatjuk meg:

$$p = \frac{1}{A_s} \left\langle \frac{\sum (\Delta p_x)}{\Delta t} \right\rangle \quad (1.1.21)$$

ahol a  $\langle \rangle$  időbeli átlagolást jelent. A impulzus és annak változása a molekulák számától és sebességétől függ. Növelve a hőmérsékletet mind az ütközések száma, mind pedig a nagyobb sebesség miatt, az impulzusváltozás nagysága növekszik.

Gyakran használt fogalom a **parciális nyomás**. Ez azt a nyomást jelenti, amelyet tökéletes gáz elegyében a komponensek akkor fejtenének ki, ha az adott hőmérsékleten az adott térfogatban egyedül lennének jelen.



***Julius Robert Mayer (1814-1878) német hajóorvos***

*Az energia-megmaradás tételének felismerésében játszott alapvető szerepet. Hajóorvosként Jáva szigetén dolgozott. Észrevette, hogy a trópusokon a matrózok vénás vére pirosabb, mint a hidegebb időjárású helyeken. Ebből arra a következtetésre jutott, hogy ilyenkor az életműködéshez szükséges hő egy részét a környezet szolgáltatja. 1842-ben általános áttekintést adott elméletéről és kijelentette, hogy az energia, ha egyszer jelen van, akkor azt nem lehet megsemmisíteni, csak megjelenési formái változhatnak.*

*Több megfigyelését összegző közleményét a kor fizikusai elutasították. Mayer igen sokáig hasztalanul küzdött az igazáért. Végül Tyndall 1862-ben tartott előadásában kimondta, hogy az energiamegmaradás tételének felfedezésénél - Joule és Helmholtz mellett - az első hely Robert Mayert illeti meg. Különös érdekesség, hogy a hő és az energia természetére vonatkozó kutatásokban milyen sok nem hivatásos kutató vett részt igen eredményesen, pusztán kedvtelésből. Megemlíthetjük Rumford grófot, a nagy amerikai kalandort, aki egyéb tevékenysége mellett Bajorország hadügyminisztere is volt. Aztán az angol sörfőzőt Joule-t, aki szabad idejében az energia megmaradásának néhány igen fontos kísérletét végezte el, valamint egy másik orvost Hermann von Helmholtzt.*

## 1.2 A belső energia

Egy termodinamikai rendszer egyik legfontosabb jellemzője az  $E$  energiája. Ez összetevődik a rendszer helyzetéből adódó  $E_{pot}$  potenciális energiából, az esetleges helyváltoztatásból származó  $E_{kin}$  kinetikus energiából, valamint az  $U$  belső energiából.

$$E = E_{pot} + E_{kin} + U$$

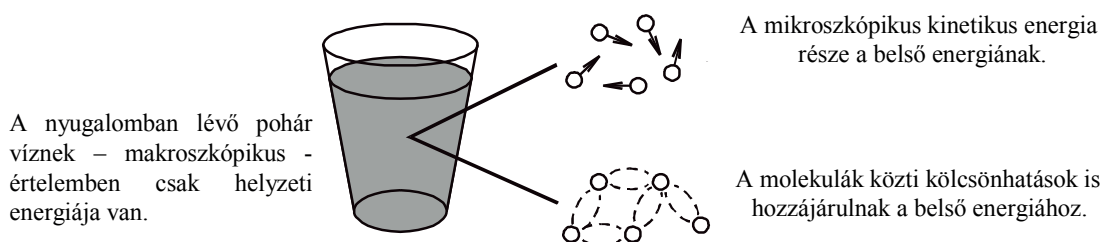
(1.2.1)

A belső energia kémiai szerkezettől függő molekuláris kinetikus és kölcsönhatási energiákból tevődik össze. Magában foglalja a molekulák  $U_{trans}$  haladó,  $U_{rot}$  forgó és  $U_{vibr}$  rezgési mozgásának kinetikus energiáját, az  $U_{gerj}$  elektrongerjesztési energiákat, a molekuláris kölcsönhatások  $U_{kölcs}$  energiáját, valamint az  $U_0$  zéruspont energiát:

$$U = U_0 + U_{trans} + U_{rot} + U_{vibr} + U_{gerj} + U_{kölcs}$$

(1.2.2)

A belső energia nem tartalmazza az egész rendszernek, mint makroszkopikus testnek a kinetikus és potenciális energiáját!



**1.2.1 ábra:** A belső energia makroszkopikus és mikroszkopikus megközelítésben ( $U_0$  és  $U_{gerj}$  nem szerepel az ábrán).

Az  $U_0$  zéruspont energia különbözteti meg az egyes anyagokat egymástól, mivel ez a kémiai szerkezettől függ. Ennek értéke csak kémiai átalakulás során változik, ezért fizikai folyamatoknál - értékének változatlansága miatt - figyelmen kívül hagyjuk. Az  $U_{trans}$ ,  $U_{rot}$  és  $U_{vibr}$  energiákat gyűjtő néven **molekuláris kinetikus energiának** nevezzük. E háromféle kinetikus energia egyenesen arányos a hőmérséklettel. A belső energia kisebb mérvű hőmérsékletfüggést mutató hányada a molekuláris kölcsönhatásokból származik. A kölcsönhatási energiákat gyűjtőnéven **molekuláris potenciális energiának** nevezzük. Külső terek jelenléte is befolyásolhatja a belső energia értékét. Pl. elektromos térben bekövetkező polarizáció az elektrosztatikus kölcsönhatások felerősödését eredményezheti. A fentiek alapján egy **termodinamikai rendszer belső energiája az összes molekula (vagy atom) zéruspont energiájának, a hőmozgásából származó kinetikus energiának, az intermolekuláris kölcsönhatásokból származó potenciális energiának és az elektrongerjesztési energiáknak az összege.** Egy rendszer belső energiáját a molekuláris



kinetikus energiák (transzlációs, rotációs és vibrációs) és/vagy a potenciális energiák megváltoztatásával befolyásolhatjuk. Legegyszerűbben a molekuláris kinetikus energiákat hőhatással, a potenciális energiákat, pedig a molekulák közötti átlagos távolság módosításával változtathatjuk meg. Ebből következik, hogy a belső energia minden olyan esetben megváltozik,

- amikor változik a hőmérséklet,
- amikor változik a molekuláris vagy halmaz szerkezet,
- amikor változik az intermolekuláris kölcsönhatásokból származó energia, valamint
- amikor valamelyik elektrópálya gerjesztett állapotba kerül.

A **belső energia extenzív mennyiség**. Egy összetett rendszer belső energiája a rendszert alkotó termodinamikai testek belső energiáinak összege. Mivel a termodinamikai rendszer szerkezeti adottságai egyértelműen meghatározzák, változása csak a kezdeti és végállapottól függ, ezért a **belső energia állapotfüggvény**.

A belső energia abszolút értékét nem ismerjük, csak megváltozásáról beszélhetünk. Ha a rendszer az  $U_k$  belső energiájú kezdeti állapotból az  $U_v$  belső energiájú végső állapotba jut, akkor a belső energia megváltozása:

$$\Delta U = \int_k^v dU = U_v - U_k \quad (1.2.3)$$

Állapotfüggvényeknél az integrál értéke nem függ attól, hogy milyen úton jutunk el a kezdeti állapotból a végállapotba. Megállapodás szerint  $\Delta U > 0$ , ha a rendszer belső energiája növekszik és  $\Delta U < 0$ , ha rendszerből energia áramlik a környezetbe.

Ha egy állandó térfogatú zárt rendszerrel  $dQ$  nagyságú hőt közlünk, ezzel belső energiáját növeljük.

$$dU = dQ. \quad (1.2.4)$$

A legegyszerűbb esetekben a hőhatás következtében megváltozik a rendszer hőmérséklete. E változás nagyságából számítjuk ki a **fajhőt**, vagy annak moláris értékét, a **moláris hőkapacitást**.

$$c_v = \frac{1}{m} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_v = \frac{1}{m} \left( \frac{dU}{dT} \right)_v, \quad (1.2.5)$$

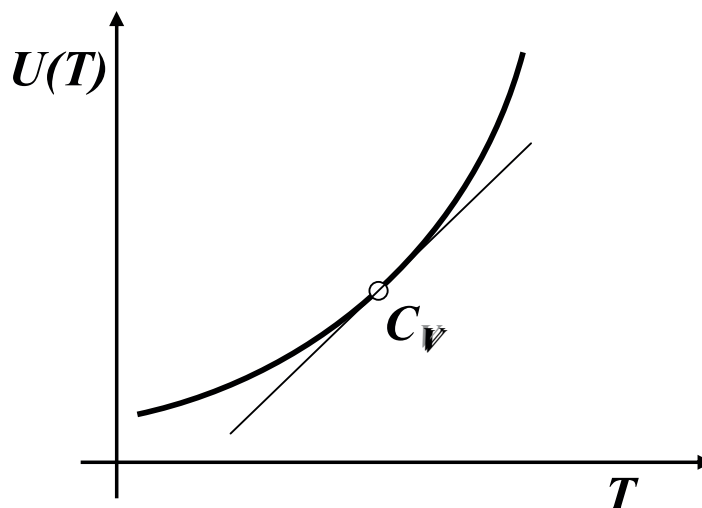
ahol  $c_v$  az állandó térfogaton mért fajlagos hőkapacitás, amely az esetek többségében maga is hőmérsékletfüggő. Mivel a hőkapacitás maga is állapotfüggvény, ezért annak integrálja is állapotfüggvény, méghozzá (1.2.5) szerint értelem szerűen a belső energia megváltozása. Tetszőleges  $T$  hőmérséklethez tartozó belső energia tehát

$$U(T) = U(T^0) + m \int_{T_0}^T c_v(T) dT, \quad (1.2.6)$$



ahol  $U(T^0)$  a  $T^0$  hőmérséklethez tartozó belső energia. A hőkapacitások hőmérsékletfüggése nem írható le általános termodinamikai egyenlettel. Igen gyakran ezt a függést kielégítő pontossággal írhatjuk le kevés tagot tartalmazó hatványsorral.

A belső energia abszolút értékét nem lehet megadni, annak változását tudjuk csak kiszámítani. Az összehasonlítás kedvéért célszerű a belső energia értékét rögzíteni valamilyen vonatkozási állapotban (pl 25 °C-on, 1 bar nyomáson). A termodinamikai táblázatokban többnyire nem a belső energia, hanem egy másik mennyiség az 1.4.2 fejezetben ismertetett entalpia szerepel, ezért a vonatkozási állapotok konvencióit az entalpia tárgyalása során ismertetjük. Amennyiben ismerjük  $U(T^0)$ -t és a hőkapacitás hőmérséklettől való függését, akkor az (1.2.6)-os integrálás elvégzésével tetszőleges hőmérséklethez tartozó belső energia meghatározható, feltéve, hogy nem történik kémiai- vagy fázisátalakulás, amikor a belső energia a hőmérséklettől függetlenül is változik

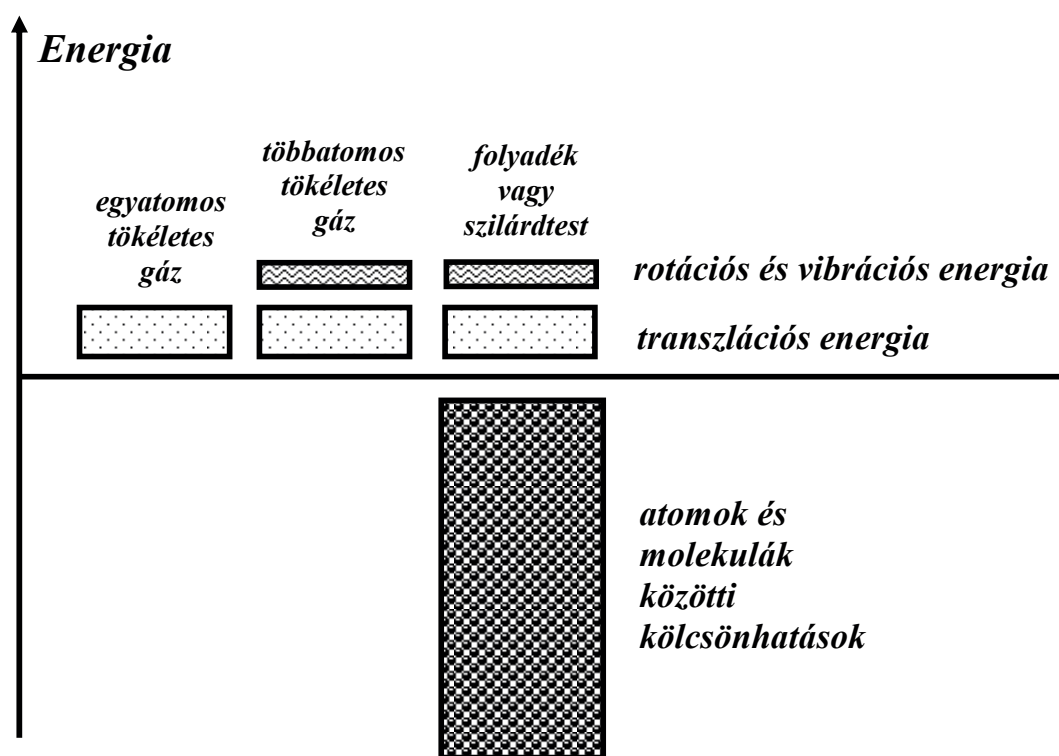


**1.2.2 ábra:** A belső energia hőmérséklettől való függésének jelleggörbéje. Az érintő egyenes meredeksége a hőkapacitást adja meg.

Ha nincs fázisátalakulás, akkor hőközlés hatására, a hőmérséklet növekszik, ezért a hőkapacitás csak pozitív értéket vehet fel. Ebből rögtön következik, hogy a belső energia a hőmérséklet növelésével, állandó térfogat mellett, csak nőhet. Ez persze nem azt jelenti, hogy a belső energia értéke mindig pozitív. Az előjel attól függ, hogy a rendszer állapota hol van a vonatkozási állapothoz képest. A belső energiát meghatározó  $U_o, U_{trans}, U_{rot}, U_{vibr}, U_{gerj}$  és  $U_{kölcs}$  molekuláris energiatagok értéke a kémiai- és a halmazszerkezettől függ. A kémiai szerkezet főként a zéruspont energiát, a rotációs, vibrációs és gerjesztési energiákat határozza meg, míg a halmazszerkezet leginkább az intermolekuláris kölcsönhatási energiák értékében nyilvánul meg. Az 1.2.3-as ábrán mutatjuk be a belső energia legfontosabb járulékaiknak egymáshoz való viszonyát. A belső energia összetevőinek előjele nem egyezik meg. A translációs, rotációs és vibrációs kinetikus energiák értéke mindig pozitív, míg a molekuláris kölcsönhatásokkal kapcsolatos energia rész negatív előjelű.

Egyatomos tökéletes gáznál, a molekuláris kölcsönhatások hiánya miatt csak a translációs energiát kell figyelembe venni. Ha a tökéletes gázt többatomos molekulák alkotják, akkor a molekuláris rezgések és forgások is növelhetik a kinetikus energiát. A kondenzált rendszerek (folyadékok és szilárd anyagok) gázoknál jóval nagyobb sűrűsége az erős intermolekuláris kölcsönhatásokra vezethető vissza. Az intermolekuláris kölcsönhatások intenzitása megint csak a molekulaszervezettől függ. Ha összehasonlítjuk azonos mennyiségű és hőmérsékletű víz és benzol belső energiáját, akkor azt tapasztaljuk, hogy a víz belső energiája sokkal kisebb. Ennek oka a víz dipólusos szerkezetében rejlik. A dipólusok elektrosztatikus kölcsönhatása ugyanis jóval erősebb, mint az apoláris benzol molekulák közötti kölcsönhatás. Ennek következtében a víz belső energiájához az erősebb kölcsönhatások miatt a benzolénál jóval nagyobb negatív járulék jut.

A belső energiák viszonyára a hőkapacitásokból is következtethetünk. 1 g  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os víz fajhője:  $4190\text{ J/Kg}\cdot^{\circ}\text{C}$ , több mint tízszer nagyobb, mint az ugyanolyan hőmérsékletű rézé, amelynek fajhője:  $390\text{ J/Kg}\cdot^{\circ}\text{C}$ .



**1.2.3 ábra:** A belső energia járuléakai azonos hőmérsékleten összehasonlítva. Az ábrán nem szerepel  $U_0$  és  $U_{gerj}$ .

A legnagyobb mérvű változás a belső energiában akkor következik be, amikor a molekulák egymástól mért átlagos távolsága hirtelen megnő. Ez történik, például amikor a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os vízből  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os vízgőz lesz. Mivel a hőmérséklet nem változik, a belső energia kinetikus része ugyanakkora marad. A molekulák eltávolodása miatt azonban az

intermolekuláris kölcsönhatások negatív energia járuléka eltűnik, csak a kinetikus rész marad.

A továbbiakban határozzuk meg az egyik legegyszerűbb termodinamikai test, a tökéletes gáz belső energiáját.

### 1.2.1 A tökéletes gáz belső energiája és nyomása

Gázokban a molekulák egymástól viszonylag távol vannak és gyors, rendezetlen mozgást végeznek. A fentiekből következik, hogy az atomi távolságoknál jóval nagyobb az átlagos távolság a részecskék között. Ennek következtében az intermolekuláris kölcsönhatásokból származó energia jóval kisebb, mint a részecskék heves mozgásából származó kinetikus energia. Ez azt jelenti, hogy kis nyomású gázok belső energiája főként a molekuláris mozgások kinetikus energiájából származik. Minél kisebb a gáz nyomása, annál jobban megközelíthetjük azt a nem létező idealizált állapotot (tökéletes gáz), amikor a részecskék közötti kölcsönhatást teljes mértékben elhanyagoljuk. Ekkor a belső energia teljes mértékben a molekuláris mozgások kinetikus energiájából tevődik össze.

Ha egy a környezetétől elszigetelt gázt vizsgálunk, akkor megállapíthatjuk, hogy a molekulák rendszertelen ütközéseinek következtében a makroszkopikusan adott energia időátlagban egyenletesen oszlik el a részecskék között. Ebből következik, hogy  $N$  molekulából álló,  $U$  makroszkopikus energiával rendelkező elszigetelt rendszerben minden egyes molekula időátlagban

$$\bar{\varepsilon} = \frac{U}{N} \quad (1.2.7)$$

nagyságú energiával rendelkezik. Egyatomos tökéletes gázoknál  $\bar{\varepsilon}$  teljes egészében a molekulák kinetikus energiájának időbeli átlaga:

$$\bar{\varepsilon} = \overline{\frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2}, \quad (1.2.8)$$

ahol  $m$  jelöli egyetlen molekula tömegét,  $v_x$ ,  $v_y$  és  $v_z$  pedig a három irányhoz (szabadsági fokhoz) tartozó sebességi komponens jelöli. A képlet feletti vonal az átlagolást jelöli. Mivel minden egyes irányra átlagosan ugyanannyi energia jut, ezért írhatjuk, hogy

$$\overline{\frac{1}{2}mv_x^2} = \overline{\frac{1}{2}mv_y^2} = \overline{\frac{1}{2}mv_z^2} = \frac{1}{3}\bar{\varepsilon}. \quad (1.2.9)$$

A továbbiakban próbáljuk meg a mikroszkopikus viszonyokra jellemző  $\bar{\varepsilon}$  energiát makroszkopikus mennyiségekkel kapcsolatba hozni. A molekulák kinetikus energiájának egyik legszembevetőbb megnyilvánulása a nyomás, melyet a gázmolekuláknak az edény falával történő ütközése eredményez.

A gáz nyomását az edény falának egységnyi felületére merőlegesen ható erők átlagértéke adja meg. Az erőt pedig a molekulák ütközésekor bekövetkező impulzusváltozásból kaphatjuk meg. Az erő kiszámítása érdekében először csak egyetlen molekula és a felület közötti ütközést vizsgáljuk.

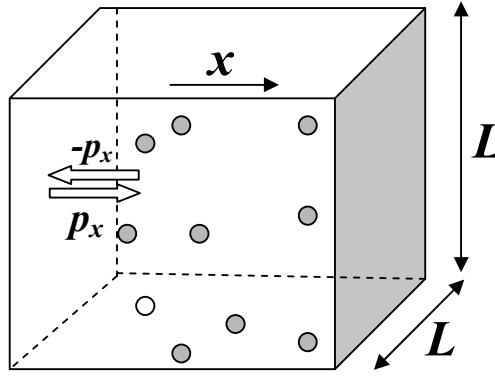
Tekintsük egy  $L$  élhosszúságú kocka alakú tartályt. Tételezzük fel, hogy ennek fala tökéletesen sima és így a falnak ütköző molekulák arról teljesen rugalmasan verődnek vissza. Derékszögű koordináta-rendszerünk  $x$ ,  $y$  és  $z$  tengelyei legyenek párhuzamosak a kocka éleivel. Szemeljünk ki egy  $m$  tömegű molekulát, és vizsgáljuk ennek  $x$  irányú mozgását. Ehhez a mozgáshoz  $p_x = mv_x$  nagyságú impulzus tartozik. Ha a molekula a fallal rugalmasan ütközik, akkor  $-p_x$  nagyságú impulzusa  $p_x$ -re változik, ahogy azt az 1.2.4-es ábra mutatja. A többi impulzus komponens  $p_y$  és  $p_z$  változatlan marad. Az ütközés során a falnak átadott impulzus tehát  $2|p_x|$ , ahol  $| |$  az abszolút értéket jelöli.

Időegység alatt az  $L^2$  nagyságú felülettel csak azok a molekulák ütközhetnek, amelyek  $l = |v_x|$  értéknél kisebb távolságra találhatók a kiszemelt faltól. Jelöljük ezt a számot  $n$ -nel. Ennek értéke a molekulák homogén eloszlásának figyelembevételével könnyen meghatározható. Mivel a molekulák egyenletesen töltik ki a rendelkezésükre álló teret, ezért az  $n$  számú molekulát magába foglaló  $|v_x| L^2$  nagyságú térrészben a sűrűségnek meg kell egyeznie az átlagos sűrűséggel  $N/L^3$ -el. Ebből következik, hogy

$$\frac{n}{|v_x| L^2} = \frac{N}{L^3} . \quad (1.2.10)$$

A fenti egyenletet átalakítva  $n$ -re kapjuk, hogy:

$$n = N \frac{|v_x|}{L} . \quad (1.2.11)$$



**1.2.4 ábra:** Egy molekula  $x$ -irányú impulzus komponensének változása a fallal történő ütközés hatására.

Az  $n$  számú molekuláknak csak a fele ütközik a kiszemelt fallal, mert a többi az ellenkező irányba, a szemközti fal felé mozdul. Az időegység alatt a falnak átadott impulzus, ami éppen az erő

$$f_x = \frac{n}{2} \cdot 2|p_x| = \frac{1}{2} N \frac{|v_x|}{L} \cdot 2m|v_x| = \frac{N}{L} \cdot m|v_x|^2 . \quad (1.2.12)$$

Ebből rögtön következik a nyomás, mivel  $p = f_x / L^2$  és  $L^3 = V$ .

$$p = \frac{N}{V} \cdot m|v_x|^2 \quad (1.2.13)$$

Ez lenne a gáz nyomása, ha az összes molekula  $v_x$  sebességgel rendelkezne. A valóságban azonban a gázmolekulák különböző sebességgel mozognak, ezért  $v_x$  sebességkomponensük más és más. Ezért  $|v_x|^2$  helyett az  $x$  irányú sebességek négyzeteinek átlagát írhatjuk be.

$$pV = Nm \cdot \overline{v_x^2} \quad (1.2.14)$$

A fenti egyenlet a  $pV$  szorzat és a kinetikus energia  $x$ -irányú járuléka között teremt kapcsolatot. A tér három irányában rendszertelenül röpködő molekulák mozgásának három mikroszkopikus szabadsági foka van a három tériránynak megfelelően. A kiválasztott falra merőleges mozgás éppen az egyik szabadsági foknak felel meg, ezért az  $1/2 \cdot \overline{mv_x^2}$  nagyságú energia egyetlen molekula egy szabadsági fokára jutó átlagos kinetikus energiája.

$$\frac{1}{2} \overline{mv_x^2} = \frac{1}{3} \bar{\varepsilon} \quad (1.2.15)$$

A (1.2.14)-es és (1.2.15)-ös egyenlet összevetéséből kapjuk, hogy

$$p = \frac{2}{3} \cdot \frac{N}{V} \bar{\varepsilon}, \quad (1.2.16)$$

vagyis a **gáz nyomása arányos a molekulák sűrűségével (az egységnyi térfogatban levő gázmolekulák számával) és a molekulák átlagos kinetikus energiájával.**

Ha a fenti összefüggést 1 mól gázra írjuk fel ( $N = N_{Av}$  és  $V = V_m$ ) és figyelembe vesszük a gáztörvényt, valamint azt, hogy  $R = N_{Av} k_B$  (ahol  $k_B$  a Boltzmann állandó), akkor kapjuk, hogy

$$pV_m = N_{Av} \cdot \frac{2}{3} \bar{\varepsilon} = RT = N_{Av} \cdot k_B \cdot T \quad (1.2.17)$$

Ebből rögtön következik az átlagos kinetikus energia és a hőmérséklet kapcsolata:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} k_B T \quad (1.2.18)$$

**Az egyetlen molekulára jutó átlagos kinetikus energia egyenesen arányos a hőmérséklettel.** Az is kiolvasható a (1.2.18)-as összefüggésből, hogy a molekula egy szabadsági fokára átlagosan  $\frac{1}{2} k_B T$  nagyságú energia jut. Ezt az eredményt általánosítja az **ekvipartíció tétele**, amely kimondja, hogy **egy molekula minden egyes szabadsági fokára  $\frac{1}{2} k_B T$  nagyságú kinetikus energia jut.** A fentiekből következik, hogy egy mól egyatomos tökéletes gáz kinetikus energiája, ami a moláris belső energia

$$\frac{1}{2} \cdot M \overline{v^2} = U_m = \frac{3}{2} RT \quad (1.2.19)$$

Itt  $M = N_{Av} \cdot m$  a molekulatömeget jelenti.

Az (1.2.19)-es összefüggésből kitűnik, hogy a tökéletes gáz moláris belső energiája arányos a hőmérséklettel, de nem függ sem a gáz térfogatától, sem pedig nyomásától. Ezt az összefüggést az **egyatomos tökéletes gáz kalorikus állapotegyenletének** nevezik.

Többatomos molekuláknál az (1.2.19)-es összefüggés helyett a szabadsági fokok számát is figyelembe vevő formulát kell használni.

$$U_m = \frac{f_{sz}}{2} RT \quad (1.2.20)$$

ahol  $f_{sz}$  a molekula szabadsági fokát jelenti. Többatomos molekulák moláris belső energiájáról a 4.1.1-es fejezetben lesz szó.

### 1.2.2 A belső energia megváltozása és az alapvető termodinamikai kölcsönhatások

Az **energiamegmaradás** törvénye szerint energia nem keletkezhet és nem is semmisülhet meg. A termodinamikai rendszer belső energiája csak a környezettel történő kölcsönhatások következtében fellépő **anyagtranszportok** és **energiacserék** során változhat meg. Ennek következtében elszigetelt rendszer belső energiája állandó.

Mivel a belső energia extenzív mennyiség, ezért értéke függ a termodinamikai rendszert felépítő komponensek és fázisok mennyiségétől.

Tekintsünk először egy egyfázisú, egykomponensű rendszert. Ennek belső energiája

$$U = nU_m, \quad (1.2.21)$$

ahol  $n$  az anyag mennyisége mólokban kifejezve és  $U_m$  a **moláris belső energia**. A kémiai szerkezetben mutatkozó különbségek a moláris belső energia eltérő számértékeiben tükröződnek. A belső energia megváltozása  $dn$  mól ugyanolyan anyag be-, vagy elvitele során

$$dU = U_m dn. \quad (1.2.22)$$

Ha a rendszer több, egymással kölcsön nem ható fázisból áll, akkor a belső energia  $dU$  teljes megváltozása az egyes fázisokhoz tartozó  $U_{m,i} dn_i$  energiaváltozások összegeként írható fel:

$$dU = \sum_{i=1}^F U_{m,i} dn_i, \quad (1.2.23)$$

ahol az összegzést az összes  $F$  számú fázisra kell elvégezni. Többkomponensű kölcsönható rendszernél az (1.2.23)-es egyenlet nem használható! Az intermolekuláris kölcsönhatások ugyanis módosítják az egyes anyagok moláris energiatartalmát. Gondoljunk például arra, hogy 1 mól  $NaCl$  vizes oldatában - a hidratáció és a kristályrács felbomlása miatt - nem ugyanazzal a moláris energiával rendelkezik, mint szilárd állapotban. Többkomponensű rendszereknél a kölcsönhatások miatt a belső energia növekménye nem a tiszta komponensek moláris energiájából származik, hanem ettől eltérő  $\mu_i dn_i$  értékekből<sup>1</sup>:

$$dU = \sum_{i=1}^K \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right) dn_i \quad \text{ahol} \quad \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right) = \mu_i. \quad (1.2.24)$$

A  $\mu_i$  mennyiséget **kémiai potenciálnak** nevezzük. A kémiai potenciál tehát a belső energia anyagszám szerinti parciális deriváltja. (A parciális deriválás során mindig ki kell kötnünk bizonyos mennyiségek állandóságát, ennek mikéntjéről részletesebben az 1.4.5 fejezetben lesz szó.)

A továbbiakban a belső energia kölcsönhatások által okozott megváltozásával foglalkozunk. A kölcsönhatásokat két nagy csoportra oszthatjuk: fizikai és kémiai kölcsönhatásokra.

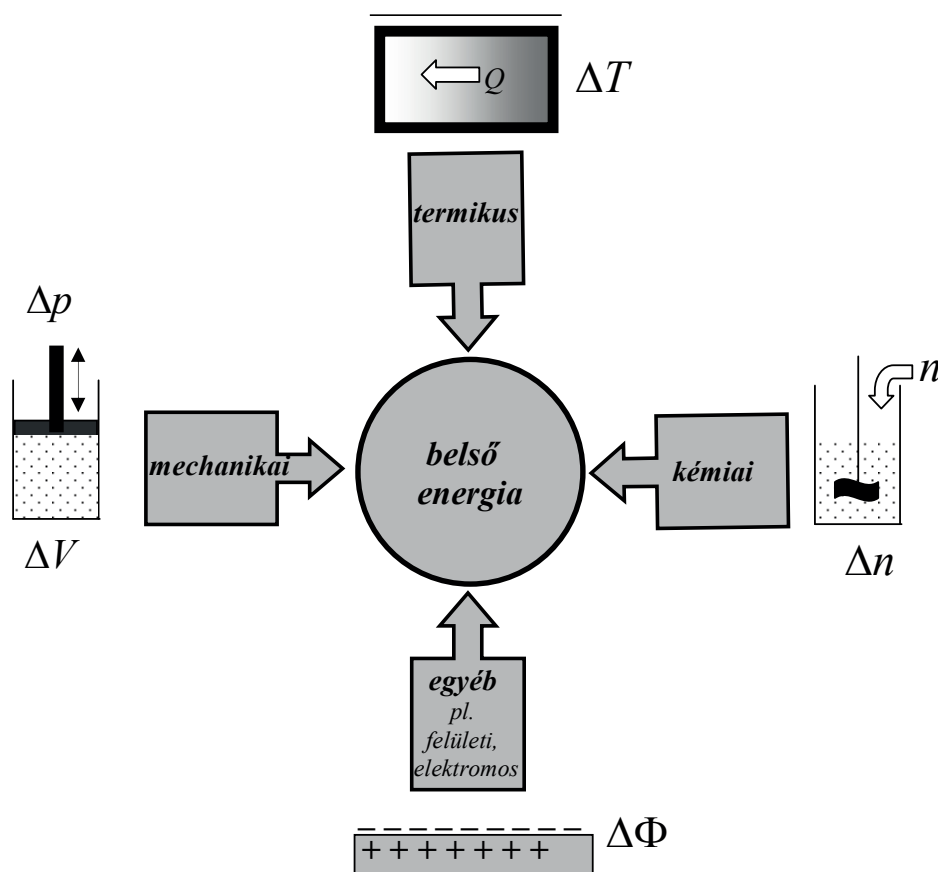
---

<sup>1</sup> A parciális deriválásnál mindig ki kell kötni, hogy milyen állapotjelzőket rögzítünk. Ezt csak azután tesszük meg, miután eljutunk az (1.2.49)-es összefüggéssel a belső energia változóihoz.



**Fizikai kölcsönhatások** során a rendszer kémiai szerkezete nem változik meg. Fizikai kölcsönhatás például a hőhatás mindaddig, amíg a hőközlés hatására nem változik meg a kémiai összetétel. Ide sorolhatjuk még a mechanikai, elektromos, felületi és mágneses hatásokat is.

Az energiaváltozásoknak azt a részét, amely együtt jár a kémiai összetétel megváltozásával, **kémiai kölcsönhatásnak** nevezzük. Megjegyezzük, hogy a fizikai és kémiai kölcsönhatásokat nem lehet egyértelműen elkülöníteni. Egy kristályos anyag (pl.  $\text{NaCl}$ ) vízben történő oldása sem tisztán fizikai, sem tisztán kémiai folyamat.



**1.2.5 ábra:** A belső energia és a legfontosabb termodinamikai kölcsönhatások.  $Q$  a hő,  $T$  a hőmérsékletet,  $V$  a térfogatot,  $n$  az anyagmennyiséget és  $\Phi$  az elektromos potenciált jelöli.

A továbbiakban az egyes fizikai kölcsönhatásokat típusonként különböztetjük meg. Beszélhetünk termikus, mechanikai, felületi, elektromos és mágneses kölcsönhatásokról. Ezek mindegyikéhez rendelhető egy kölcsönhatási energia, amely növelheti vagy csökkentheti a rendszer belső energiáját. A belső energia teljes megváltozása az egyes kölcsönhatásokhoz tartozó energiacserék összegeként írható fel:

$$\Delta U = \sum (\text{kölcsönhatásokhoz tartozó energiacserék}). \quad (1.2.25)$$

A belső energia változása tehát annyi tagból tevődik össze, ahányféle kölcsönhatásban a részt vesz a vizsgált test vagy rendszer. A továbbiakban néhány fontosabb kölcsönhatással foglalkozunk részletesebben.

### 1.2.2.1 Elemi energiaközlési típusok

Egy makroszkopikusan homogén test állapotát állapothatározói egyértelműen meghatározzák. Az adott állapotban nem jut kifejezésre az, hogy a test milyen módon jutott oda (a belső energia állapotfüggvény). A továbbiakban egyenként tekintjük át a leggyakrabban előforduló energiaközlési típusokat. Ezekre viszont az jellemző, hogy egy-egy kölcsönhatásra jutó energiacsere nagysága függ az állapotváltozás útjától. (Az energiaközlési típusok, ahogy majd látni fogjuk, útfüggvénnyel írhatók le).

#### a) mechanikai kölcsönhatások

A mechanikai kölcsönhatásokat két nagy csoportra oszthatjuk. Az egyik csoportba tartoznak azok a folyamatok, amelyek során a térfogat nem változik, a másikba pedig azok, amelyek térfogatváltozással járnak együtt. E két lényegesen különböző mechanikai kölcsönhatást egységes elvek alapján lehet tárgyalni.

A mechanikában az  $f(x)$  erő ellen  $dx$  úton végzett munkát úgy kapjuk meg, hogy veszük e kettő szorzatát:

$$dW_{mech} = -f(x)dx. \quad (1.2.26)$$

A negatív jel itt arra utal, hogy az  $f(x)$  ellenerővel szemben a rendszer által végzett munka csökkenti a rendszer belső energiáját. Ha az erő nem állandó, hanem változik az elmozdulás során, akkor a mechanikai kölcsönhatáshoz tartozó energiacsere az (1.2.26)-os egyenlet integrálásával kaphatjuk meg:

$$W_{mech} = -\int_{x_k}^{x_v} f(x)dx. \quad (1.2.27)$$

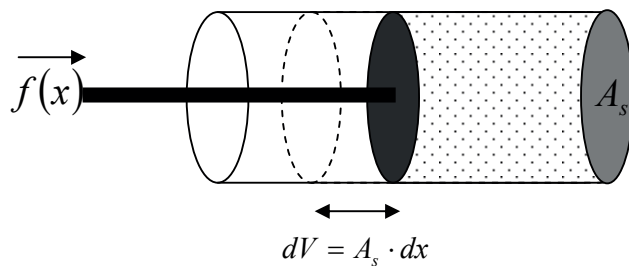
Ha például egy gumiszálát deformálunk, akkor a rugalmasan tárolt energiát a fenti integrál segítségével határozhatjuk meg.

A termodinamikában leggyakrabban a **térfogati munkával** találkozunk, ezért ezzel részletesebben foglalkozunk. A szemléletesség kedvéért vizsgáljunk meg egy olyan hengert, amelyben tökéletesen illeszkedő, súlytalan dugattyú mozoghat súrlódásmentesen. Legyen a külső nyomás  $p$  és a dugattyú felületének nagysága pedig  $A_s$ .

Ha a dugattyúban zárt,  $p$ -nél nagyobb nyomású gáz kitágul, akkor  $f(x) = pA_s$  nagyságú ellenerővel szemben végez munkát. A mechanikai kölcsönhatás energiája, a munka az (1.2.26)-os egyenlet segítségével határozható meg. Vegyük észre, hogy  $A_s dx$  éppen a  $dV$  térfogatváltozást adja meg, ezért írhatjuk, hogy a  $dW_{mech}$  elemi munka a nyomás és a térfogatváltozás szorzata:

$$dW_{mech} = -pA_s dx = -pdV. \quad (1.2.28)$$

Az (1.2.28)-as egyenletből kiolvasható, hogyha a rendszer végzi a munkát, azaz a gáz kitágul  $dV > 0$ , mivel  $p$  mindig pozitív, ennek következtében  $dW_{mech} < 0$ . A rendszer belső energiája csökken. Az is kiolvasható ebből az összefüggésből, hogy a vákuummal ( $p = 0$ ) szembeni expanzió nem jár munkavégzéssel.

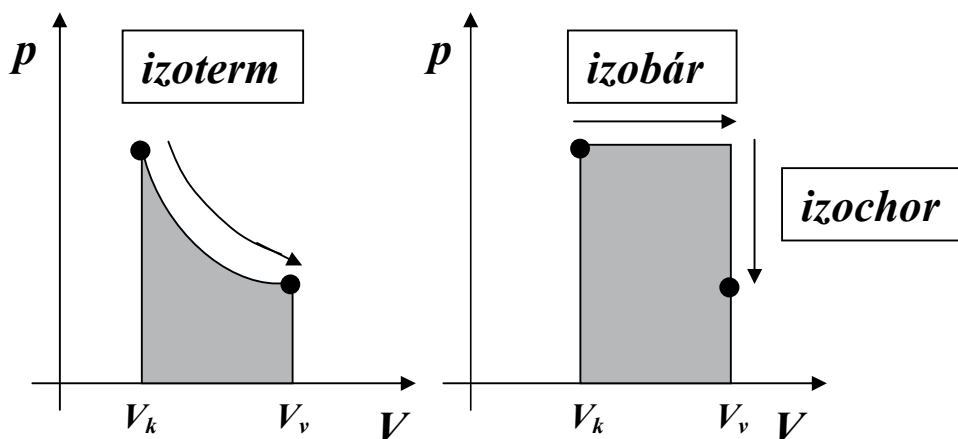


**1.2.6 ábra:** A térfogati munka szemléltetése.

A térfogati munka nagyságának meghatározása érdekében az (1.2.28)-as egyenletet integrálni kell.

$$W_{\text{mech}} = - \int_{V_k}^{V_v} p dV . \quad (1.2.29)$$

Más lehetőség is van. Ha például a hengerbe zárt tökéletes gáz izoterm körülmények között kvázisztatikus folyamatban végez munkát.



**1.2.7 ábra:** A térfogati munka függése az állapotváltozás útjától.  
a) izoterm folyamat, b) izobár-izochor folyamat

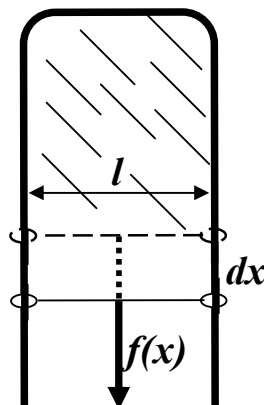
Ekkor az (1.5)-ös gáztörvény segítségével kifejezhetjük a  $p(V)$ -függést és a mechanikai munkát az alábbi összefüggés adja meg:

$$W_{\text{mech}} = - \int_{V_k}^{V_v} p(V) dV = -nRT \int_{V_k}^{V_v} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_v}{V_k} . \quad (1.2.31)$$

Az 1.2.7-es ábrán két lehetséges utat jelölünk meg a  $k$  kezdő és  $v$  végállapot között. A mechanikai kölcsönhatás energiáját (1.2.29)-es integrál szerint a görbe alatti terület adja meg. Látható, hogy a munka nagysága nemcsak a kezdő és a végállapottól, hanem a két állapot közötti úttól is függ. A térfogati munka tehát nem állapotfüggvény, hanem útfüggvény.

### b) határfelületi kölcsönhatások

Heterogén rendszerben a fázisokat határfelület választja el egymástól. A határfelületen lévő részecskék más molekuláris környezetben vannak, mint a fázis belsejében lévők, más erők hatnak rájuk, így más az energiatartalmuk is. Új felületet létrehozni csak energiabefektetés árán lehetséges. A  $\gamma$  felületi feszültség fejezi ki annak az energiának a nagyságát, amely ahhoz kell, hogy egy bizonyos anyagból egységnyi új felületet hozzunk létre izoterm körülmények között. Határozzuk meg a  $dA_s$  felületváltozáshoz szükséges  $dW_{fel}$  nagyságú energiát. Ez pontosan azzal a munkával egyezik meg, amely egy  $l$  hosszúságú, súrlódásmentesen mozgó drótkeretben lévő folyadékfilm felületének növeléséhez szükséges.



1.2.8 ábra: Folyadékfilm drótkeretben.

A mozgó drót egységnyi hosszára  $2\gamma$  nagyságú visszahúzó erő hat. (A 2-es faktor azért szükséges, mert a folyadékfilmnek két határfelülete van.) Az  $l$  hosszúságú mozgó dróra ható erő  $f(x) = -2\gamma l$ . A  $dx$  nagyságú elmozdítás során  $2l dx = dA_s$  nagyságú új felület keletkezik. Az ehhez szükséges munka (1.2.26)-os összefüggés szerint:

$$dW_{fel} = 2\gamma l dx = \gamma dA_s \quad (1.2.32)$$

Egységnyi új felület létrehozásához szükséges  $dW_{fel}$  elemi energia, a felületi feszültség és a felületváltozás nagyságának szorzata. A felületi feszültség intenzív jellegű mennyiség. A térfogati munkához hasonlóan a felületi munka is útfüggvény, nagysága attól is függ, hogy

milyen úton jutunk el az egyik állapotból a másikba. A folyadékok felületi feszültségről részletesebben az 5.3 fejezetben lesz szó.

### c) kémiai kölcsönhatás

A kémiai kölcsönhatás energiáját az ún. kémiai munkát, ami tulajdonképpen a molekulák transzportjához vagy átalakításához szükséges energia, az (1.2.24)-es összefüggés alapján az alábbi módon vehetjük figyelembe<sup>1</sup>:

$$dW_{kém} = \sum_{i=1}^K \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right) dn_i = \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad (1.2.33)$$

ahol a  $\left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)$  mennyiséget az i-edik komponens **kémiai potenciáljának** nevezzük és  $\mu_i$  -

vel jelöljük. A kémiai potenciál intenzív jellegű mennyiség.

Eddig mechanikai kölcsönhatást, határfelületi kölcsönhatást, valamint kémiai kölcsönhatást vizsgáltunk. Mindegyik esetben megállapítható, hogy a kölcsönhatásokhoz tartozó energiacsere (elemi munka) egy intenzív és egy extenzív jellegű mennyiség szorzataként írható fel. Ez igaz a többi, itt nem részletezett kölcsönhatásra is.

1.1 **Táblázat:** A termodinamikai kölcsönhatások típusai. A táblázatban vastag vonallal jelöltük a leggyakrabban előforduló kölcsönhatásokat

Kölcsönhatás	Intenzív m.	Extenzív m.	Elemi energiacsere
<b>kémiai</b>	kémiai potenciál ( $\mu$ )	anyagmennyiség ( $n$ )	$dW_{kém} = \sum \mu_i dn_i$
<b>mechanikai</b>	nyomás ( $-p$ )	térfogat ( $V$ )	$dW_{mech} = -pdV$
<b>határfelületi</b>	Felületi feszültség ( $\gamma$ )	felület ( $A_s$ )	$dW_{fel} = \gamma dA_s$
<b>elektro-sztatikus</b>	potenciál ( $\Phi$ )	töltés ( $q$ )	$dW_{elsz} = \Phi dq$
<b>mágneses</b>	térerősség ( $H$ )	mágnesezettség ( $M$ )	$dW_m = HdM$
<b>elektromos</b>	térerősség ( $E$ )	polarizáció ( $P$ )	$dW_{el} = EdP$
<b>termikus</b>	hőmérséklet ( $T$ )	?	$dQ = ?$

Az 1.1 Táblázatban foglaljuk össze a fizikai kémiában leggyakrabban előforduló kölcsönhatásokat és - a termikus kölcsönhatás kivételével - az ezekhez tartozó jellemző intenzív és extenzív mennyiségeket.

A táblázatban foglaltakat általánosíthatjuk, és azt mondhatjuk, hogy **minden egyes kölcsönhatáshoz tartozik egy-egy jellemző intenzív és extenzív mennyiség, melynek szorzata megadja a kölcsönhatáshoz tartozó elemi energiacsereét**. Az elemi energiacserekre jellemző, hogy útfüggvények.

<sup>1</sup> A parciális deriválásnál mindig ki kell kötni, hogy milyen állapotjelzőket rögzítünk. Ezt csak azután tesszük meg, miután az (1.2.49)-es összefüggéssel eljutunk a belső energia változóihoz.

Az (1.2.8)-as egyenlet alapján felírhatjuk a belső energia differenciális megváltozását (a termikus kölcsönhatást még nem vesszük figyelembe!):

$$dU = -pdV + \gamma dA_s + \Phi dq + \mathbf{H}d\mathbf{M} + \mathbf{E}d\mathbf{P} + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad (1.2.34)$$

Természetesen a fenti egyenlet használata csak akkor helyes, ha a vizsgált objektum csak mechanikai, határfelületi, elektromos, mágneses, elektrosztatikus és kémiai kölcsönhatásban áll a környezetével, vagy valamely más termodinamikai testtel. Ha a táblázatban megadott kölcsönhatások nem mindegyike létezik, akkor csak azokat az energiacseréket kell figyelembe venni, amelyek a tényleges kölcsönhatásokhoz tartoznak. Az egyik leggyakrabban alkalmazott energiacserével, a hőhatással a következő fejezetben foglalkozunk.

### 1.2.3 A termikus kölcsönhatás és az entrópia

Az előzőekben a termikus kölcsönhatás kivételével minden egyes kölcsönhatáshoz hozzárendeltünk egy-egy jellemző intenzív mennyiséget és egy-egy jellemző extenzív mennyiséget. Az (1.2.34)-es egyenlet számunkra azt jelenti, hogy a belső energia egymástól független extenzív mennyiségek változásával ( $dV, dA_s, dq, dM, dP, dn_i$  stb.) együtt változik. Ha megváltozik a térfogat, ezzel együtt változik a részecskék egymástól mért átlagos távolsága és így a kölcsönhatásokból származó belső energia is. Elektromos és mágneses terek jelenléte a molekuláris kölcsönhatások megváltozásán keresztül hat. Új felület létrehozásával együtt járó energiaváltozás a határfelületi rétegben lévő molekulák a tömbfázistól eltérő kölcsönhatásainak a következménye. Ezeknél a kölcsönhatásoknál a belső energia mindig egy másik mennyiség változásával jár együtt. **Van a belső energiának egy olyan része, amely a többi extenzív mennyiségtől függetlenül is változhat.** Ez a rész a rendszert felépítő atomok vagy molekulák kinetikus energiájával kapcsolatos. Ez a kinetikus energia - ellentétben az egész makroszkópos rendszer kinetikus energiájával - része a belső energiának. Így a **termikus kölcsönhatás - a részecskék hőmozgásán keresztül - a többi kölcsönhatástól függetlenül változtatja meg a rendszer belső energiáját.** Ezt az "önmagában történő belső energiaváltozást" célszerű az 1.1 Táblázatban megadott elemi energiacserékhez hasonlóan egy intenzív és egy extenzív mennyiség szorzataként felírni. A hőhatással járó energiacserét írjuk a következő formában:

$$dQ = TdS \quad (1.2.35)$$

ahol az intenzív jellegű hőmérséklet mellett lévő extenzív mennyiséget,  $S$ -t **termikus entrópiának** nevezzük. A  $TdS$  mennyiség tehát a belső energia csak hőhatással előidézett változása. Mivel az entrópiát a hőhatással vezettük be, ezért kapcsolata a hőkapacitásokkal kézenfekvőnek tűnik. Az (1.2.35)-ös egyenlet átrendezésével kapjuk, hogy

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C_V dT}{T} = C_V \cdot d \ln T \quad (1.2.36)$$

A fenti egyenlet segítségével entrópia hőmérséklettől való függését is meghatározhatjuk.

Ha ismerjük egy adott  $T^0$  hőmérsékleten az entrópiát, akkor tetszőleges  $T$  hőmérséklethez tartozó entrópia a következőképpen számítható ki:

$$S(T) = S(T^0) + \int_{T^0}^T \frac{C_V}{T} dT = S(T^0) + \int_{T^0}^T C_V d \ln T. \quad (1.2.37)$$

A fenti összefüggésből az is kiolvasható, hogy a hőmérséklet növelésével a termikus entrópia növekszik, mivel  $C_V$  csak pozitív értéket vehet fel.

A továbbiakban vizsgáljuk meg azt, hogy a hő és az entrópia, milyen függvénytani tulajdonságokkal rendelkezik. Állapotfüggvény vagy útfüggvény? Az egyszerűség kedvéért csak mechanikai és termikus kölcsönhatást vegyünk figyelembe. Ekkor a belső energia megváltozására írhatjuk, hogy

$$dU = TdS - pdV. \quad (1.2.38)$$

Ennek átrendezésével kapjuk, hogy

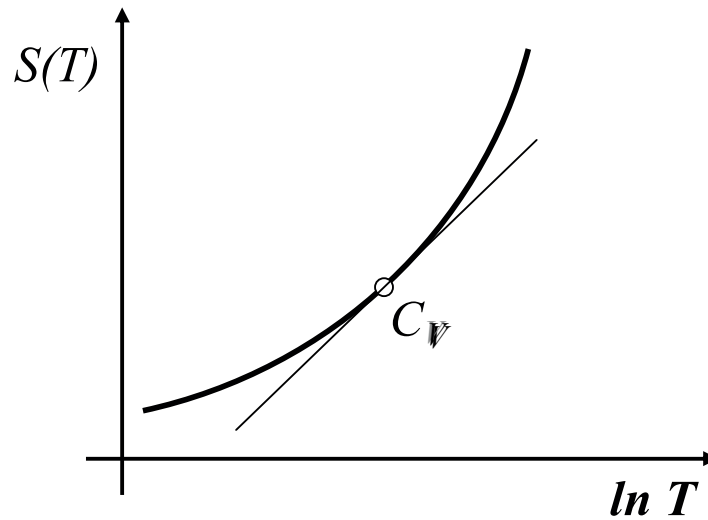
$$TdS = dQ = dU + pdV . \quad (1.2.39)$$

Vizsgáljuk meg a  $Q$  hőmennyiséget a hőmérséklet és a térfogat függvényében. A  $Q(T, V)$  függvényről kell eldöntenünk, hogy állapotfüggvény-e vagy sem. Ehhez fel kell tételeznünk, hogy a belső energia is a hőmérséklet és a térfogat függvénye  $U(T, V)$ .

Tegyük fel, hogy  $Q(T, V)$  állapotfüggvény. Ekkor (0.5) és (1.2.39) szerint írhatjuk, hogy

$$dQ = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + pdV \quad (1.2.40)$$

A fenti egyenlet jobb oldalának első két tagja a belső energia  $dU$  megváltozása.



**1.2.9 ábra:** Az entrópia hőmérsékletfüggésének jelleggörbéje.

Az (1.2.40)-es egyenlet érvényességi köre nem függ attól, hogy milyen rendszerre vonatkoztatjuk. Próbáljuk ki - az egyszerűség kedvéért - az egyatomos tökéletes gázra, amelynek az 1.2.1-es fejezetben meghatároztuk a moláris belső energiáját:  $U_m = 3/2 \cdot RT$ . Ebből következik, hogy a moláris belső energia állandó térfogaton vett hőmérséklet szerinti deriváltja:  $3/2 \cdot R$ , valamint az, hogy a tökéletes gáz belső energiája - izoterm körülmények között - nem függ a térfogattól. Ezeket, valamint a gáztörvényt felhasználva az (1.2.40)-es egyenlet helyett a következőt írhatjuk:

$$dQ = \frac{3}{2} R dT + \frac{RT}{V_m} dV \quad (1.2.41)$$



Ha a  $Q(T,V)$  függvény teljes differenciál, akkor (0.6)-szerint a vegyes másodrendű parciálisoknak meg kell egyezni, azaz

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{3}{2} R \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{RT}{V_m} \right)_V, \quad (1.2.42)$$

$$0 \neq \left( \frac{R}{V_m} \right)_V. \quad (1.2.43)$$

Az egyenlőség nem teljesül, ami azt jelenti, hogy a **hő, az eddig vizsgált elemi energiacserékhez hasonlóan nem állapotfüggvény, hanem útfüggvény.**

Vizsgáljuk meg a termikus entrópia-függvényt is. Mivel  $dQ = TdS$ , ezért

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (1.2.44)$$

A fentiek alapján semmi mást nem kell tennünk, mint elosztani az (1.2.41)-es egyenlet mindkét oldalát a hőmérséklettel:

$$dS = \frac{3}{2} \frac{R}{T} dT + \frac{R}{V_m} dV. \quad (1.2.45)$$

Ezután képezzük a vegyes másodrendű parciális deriváltakat:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{3}{2} \frac{R}{T} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{R}{V_m} \right)_V \quad (1.2.46)$$

A fenti egyenlet mindkét oldalán a differenciáljel mögött konstans áll. Ebből következik, hogy deriváltjuk mindkét oldalon zérussal egyenlő, tehát a vegyes másodrendű parciálisok megegyeznek. Ebből következik, hogy  $dS$  teljes differenciál, az **entrópia állapotfüggvény.**

A termikus kölcsönhatásokat alapvetően két nagy csoportra oszthatjuk. Az első csoportba tartoznak azok a változások, amelyek során a hőmérséklet hőközlés hatására változik. Az entrópiáról eddig elmondottak erre az esetre vonatkoznak.

A második csoportba sorolhatók az olyan változások, amelyek ugyan hőhatással járnak, de közben a hőmérséklet nem változik. Ilyenek pl. bizonyos fázisátmenetek. A jég olvadásához hőt kell befektetni, de mindaddig amíg a jég teljes mennyisége vízzé nem alakul, a hőmérséklet értéke nem változik. Hasonló a helyzet a forrásnál is. Minaddig amíg az összes folyadék gőzzé nem alakul, a hőmérséklet állandó értéken marad. Az állandó hőmérsékleten lejátszódó halmazszerkezeti átalakulásokkal kapcsolatos hőt **látens hő**nek nevezzük.

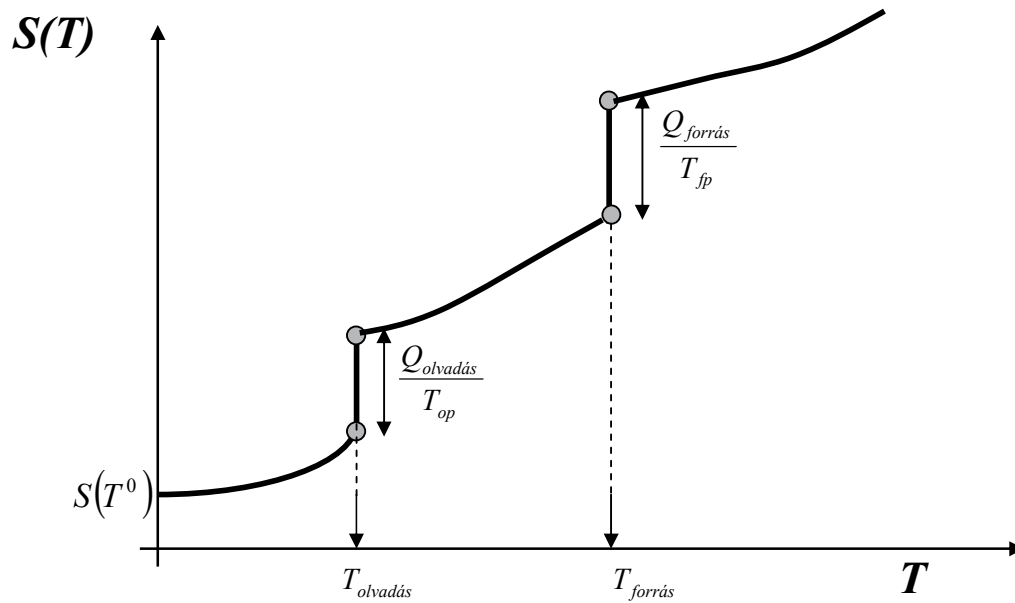
Megjegyezzük, hogy az entrópia hőmérsékletfüggésére vonatkozó (1.2.36)-os összefüggés csak abban a hőmérséklet tartományban ad helyes eredményt, amelyben nem történik fázisátmenet. Fázisátmenet során ugyanis megváltozik a halmazszerkezet, melynek következtében mind a belső energia, mind pedig az entrópia a hőmérséklettől függetlenül is változik. Az izoterm fázisátalakulást kísérő entrópia változás nagysága meghatározható az (1.2.35)-összefüggés segítségével. Az ebből kifejezett entrópia függvény integrálja a  $T = T_0$  állandó hőmérsékleten a következő:

$$\Delta S = \frac{Q}{T_o} . \quad (1.2.47)$$

ahol  $T_o$  a fázisátalakulás hőmérsékletét jelöli. A fenti összefüggésből következik, hogy az entrópiaváltozás előjele megegyezik a fázisátalakulást kísérő hőeffektus, a látens hő előjelével. Olvadásnál és forrásnál  $\Delta S > 0$ , míg az ellentétes irányú változásokat entrópia csökkenés kíséri. Az izoterm változáshoz tartozó entrópiaváltozást a szakirodalomban igen gyakran **konfigurációs entrópiának** nevezik és  $\Delta S_{konfig}$ -al jelölik. A hőmérsékletváltozás hatására bekövetkező teljes entrópiaváltozás tehát a termikus entrópia és a konfigurációs entrópia összege:

$$S(T) = S(T^0) + \int_{T^0}^T \frac{C_V}{T} dT + \Delta S_{konfig} . \quad (1.2.48)$$

Az alábbi ábrán mutatjuk be az entrópia hőmérséklettől való függésének jelleggörbéjét.



**1.2.10 ábra:** Az entrópia változása a hőmérséklettel

Az ábrán a monoton növekvő szakaszok a termikus entrópiának, a szakadós részek pedig a konfigurációs entrópiának felelnek meg.

### 1.2.4 A termodinamika első főtétele

Az eddigiek összegzéseként írhatjuk, hogy a belső energia megváltozása termikus, mechanikai és kémiai kölcsönhatások esetén:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i . \quad (1.2.49)$$

A fenti egyenlet jobb oldalának első tagja a hőhatáshoz tartozó  $dQ = TdS$  energiacserét, a második tagja a mechanikai kölcsönhatás  $dW_{mech} = -pdV$  nagyságú térfogati munkáját, míg a harmadik tag a  $dW_{k;m} = \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i$  kémiai munkát jelöli. Mivel más elemi energiacserék is léteznek, ezért a belső energia megváltozására teljesen általánosan írhatjuk, hogy

$$dU = dQ + dW_{mech} + dW_{kém} + \dots + dW_i , \quad (1.2.50)$$

ahol  $dW_i$  a rendszer és környezete közti lehetséges másfajta energiacserét jelöli.

Az (1.2.49)-es és (1.2.50)-es egyenletek az energiamegmaradás törvényének legáltalánosabb megfogalmazása. Ezek az egyenértékű kifejezések képezik a **termodinamika I. főtételét**. Az (1.2.49)-es összefüggést - alapvető jelentősége miatt - igen gyakran fundamentális egyenletnek nevezi a szakirodalom. A történeti hűség kedvéért megjegyezzük, hogy véges változásra, ha csak termikus és mechanikai kölcsönhatás van, az első főtétel gyakran idézett formája a következő:

$$\Delta U = Q + W_{mech} . \quad (1.2.51)$$

Az első főtétel segítségével fontos következtetéseket vonhatunk le a termodinamikai rendszer mechanikai munkavégző képességéről, valamint az ehhez szükséges energiákról. Fejezzük ki a fundamentális egyenletből a technika és a mindennapi élet számára elengedhetetlenül fontos mechanikai munkát:

$$dW_{mech} = dU - dQ - \sum_i dW_i . \quad (1.2.52)$$

Az első főtételből következik, hogy **egy termodinamikai rendszer akkor képes munkavégzésre ( $dW_{mech} < 0$ ), ha a belső energiáját csökkenti ( $dU < 0$ ), vagy ha környezetéből hőt von el ( $dQ > 0$ ), vagy más formában energiát ( $dW_i > 0$ ) vesz fel.** Megjegyezzük, hogy a tiszta energiacseréken kívül, ezek kombinációja is előfordulhat.

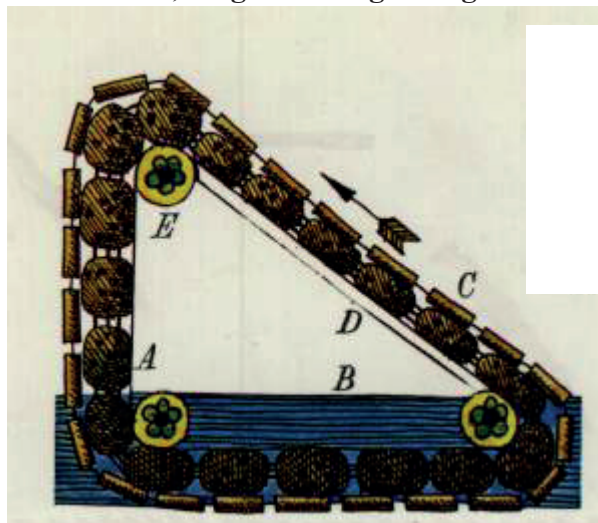
**Ha a termodinamikai rendszer környezetéből nem vesz fel energiát ( $dQ=0$ ,  $dW_i = 0$ ), a környező testeken csak a belső energiája csökkenése árán végezhet munkát.** Ilyenkor a végzett munka nagysága megegyezik a belső energia változásával.

Ha a termodinamikai rendszer körfolyamatot végez, azaz az átalakulás után a végállapota megegyezik a kezdeti állapotával, a belső energia nem változik ( $dU = 0$ ).

Ilyen ciklikus, periodikus átalakulás eredményeként csak akkor végezhet munkát, ha a környezetéből energiát ( $dQ > 0$ ,  $dW_i > 0$ ) vesz fel. Az olyan gépeket, amelyek mechanikai munkát végeznének anélkül, hogy külső forrásból energiát fogyasztanának, **első fajú**

**perpetuum mobile**-nek, vagy más néven **örökmozgónak** nevezzük. A termodinamika első főtételeből következik, hogy első fajú perpetuum mobile nem működhet.

**A termodinamika első főtétele, maga az energia-megmaradás elve!**



**1.2.11 ábra:** Egy perpetuum mobile, aminek a működését kizárja a termodinamika első főtétele. [1]

A fenti ábrán látható egy XIX. század elején szabadalmaztatott “örökmozgó”, amely szivacsokból készített hajtószíjból áll. Az *A* jelű pontnál lévő szivacs érintkezik a víz felszínnel, ott vizet szív fel és ettől nehezebbé válik. A ferde *D* jelű síkon a *C*-vel jelölt lánc kisajtolja a szivacsokból a vizet, ezért ezek könnyebbé válnak. A feltalálónak az volt az elképzelése, hogy a nedves és száraz szivacs súlyának állandóan meglévő különbsége működteti a gépet, és a szíj a görgőkön a nyíl irányában fut majd. A valóságban azonban a szivacsok kisajtolásához szükséges energia kiegyenlítené a szivacsok súlygyarapodásából nyert energiát, így a mozgásra már nem jut energia.

Térjünk vissza a fundamentális egyenlethez. Elszigetelt rendszer energiája állandó. Az elszigetelt rendszert alkotó két kölcsönható testnél az egyik test  $U_1$  belső energiája csak a másik test  $U_2$  belső energiájának rovására növekedhet, vagy csökkenhet.

$$dU_1 + dU_2 = 0 \quad (1.2.53)$$

Az egyes energiaközlési típusoknál a belső energia megváltozására vonatkozó fenti összefüggés érvényét veszti. Ez azt jelenti, hogy egy tetszőleges kölcsönhatás során leadott energiát a másik test nem pontosan ugyanilyen formában veszi fel. Ennek belátása érdekében vizsgáljuk meg két homogén termodinamikai test között fellépő kölcsönhatásokat az alábbi példán. Az egyszerűség kedvéért mindkét test állapotát három-három adat, az entrópia, a térfogat és az anyagmennyiség egyértelműen jellemezze. Ha a két testből álló rendszert a környezettől teljesen elszigeteljük, akkor változást csak a két test kölcsönhatása eredményezhet. Írjuk fel külön-külön a két test energiaváltozásának mérlegét:

$$dU_1 = T_1 dS_1 - p_1 dV_1 + \mu_1 dn_1 = dQ_1 + dW_{mech,1} + dW_{kém,1} \quad (1.2.54)$$

$$dU_2 = T_2 dS_2 - p_2 dV_2 + \mu_2 dn_2 = dQ_2 + dW_{\text{mech},2} + dW_{\text{kém},2}. \quad (1.2.55)$$

Elszigetelt rendszerben fenn áll, hogy  $dV_1 = -dV_2$  valamint  $dn_1 = -dn_2$ . Az entrópia megváltozásával kapcsolatban bonyolultabb a helyzet. Erről bővebben az 1.3 fejezetben lesz szó. Az (1.2.53)-as feltételét az alábbi módon is kifejezhetjük:

$$dU_1 + dU_2 = T_1 dS_1 + T_2 dS_2 - (p_1 - p_2) dV_2 + (\mu_1 - \mu_2) dn_1 = 0. \quad (1.2.56)$$

Ez az egyenlőség kétféle módon teljesülhet:

a) A rendszer egyensúlyban van. (1.2.56)-ból közvetlenül látható<sup>1</sup>, hogy

$$p_1 = p_2 \quad \mu_1 = \mu_2, \quad T_1 = T_2. \quad (1.2.57)$$

Ekkor viszont a két test között hőcsere, mechanikai- vagy kémiai munkavégzés nem lehetséges.

b) A rendszer nincs egyensúlyban. (1.2.53)-as, (1.2.54)-es és (1.2.55)-ös egyenlőség alapján:

$$dQ_1 + dQ_2 + dW_{\text{mech},1} + dW_{\text{mech},2} + dW_{\text{kém},1} + dW_{\text{kém},2} = 0, \quad (1.2.58)$$

de az egyes kölcsönhatások energiacsereit külön-külön nem kompenzálják egymást,

$$dQ_1 \neq dQ_2 \quad dW_{\text{mech},1} \neq dW_{\text{mech},2} \quad dW_{\text{kém},1} \neq dW_{\text{kém},2}. \quad (1.2.59)$$

A fentiekből következik, hogy ha a rendszer nincs egyensúlyban, akkor a két test energiaváltozása úgy kompenzálja egymást, hogy közben az egyes kölcsönhatásokhoz tartozó energiacsereik nem egyenlítik ki egymást. Például termikus kölcsönhatásnál az egyik test által hő formában leadott energia, nem egyezik meg a másik test által hő formában felvett energiával. **A hő tehát nem a kölcsönhatáshoz, hanem az abban résztvevő termodinamikai testekhez rendelhető.** A két test hőcseréje közti különbséget **nem-kompenzált hőnek** nevezzük, amelynek definíciója:

$$dQ^* = dQ_1 + dQ_2 \neq 0. \quad (1.2.60)$$

A nem kompenzált energiaátalakulások szempontjából a hő és a többi energiaközlési forma között nincs különbség. Anélkül hogy részletekbe mennénk, megemlítjük hogy a nem kompenzált hő mindig pozitív előjelű.

---

<sup>1</sup> Szigorúan véve a  $T_1 = T_2$  feltétel csak az (1.3.3)-as egyenletből következik.

### 1.2.5 A fundamentális egyenlet matematikai tulajdonságai

Az (1.2.49)-es fundamentális egyenlet megadja a kapcsolatot a belső energia megváltozása és az egyes kölcsönhatásokhoz tartozó energiacserék között. Az  $U(S, V, n_1, n_2, \dots)$  belső energia-függvényről tudjuk, hogy állapotfüggvény, azaz (0.5)-ös egyenletnek megfelelően írhatjuk, hogy

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n} dV + \sum_{i=1}^K \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} dn_i, \quad (1.2.61)$$

ahol  $n_j = n_1, n_2, \dots$ , de  $n_j \neq n_i$

Ha most a fenti egyenletet összevetjük (1.2.49)-es kifejezéssel, akkor abból rögtön adódik az intenzív mennyiségek termodinamikai definíciója:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n}, \quad (1.2.62)$$

$$p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n}, \quad (1.2.63)$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j}, \quad (1.2.64)$$

**A belső energia egy-egy jellemző extenzív mennyiség szerinti differenciál hányadosa éppen a megfelelő intenzív mennyiségeket adja.** A fenti három egyenletet a hőmérséklet, a nyomás és a kémiai potenciál termodinamikai definíciójának is tekinthetjük.

A belső energia az extenzív változók homogén elsőrendű-, míg az intenzív változók homogén nulladrendű függvénye. A homogén függvényekre vonatkozó (0.16)-os összefüggés alapján írhatjuk, hogy

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda n_1, \dots) = \lambda \cdot U(S, V, n_1, \dots) \quad (1.2.65)$$

Az  $a$  kitevő (a rendűség) értéke egy, mivel ha bármelyi extenzív mennyiség  $\lambda$  szorosát vesszük, a belső energia is  $\lambda$  szorosára nő. Pl.  $U(S, V, \lambda n_1) = \lambda \cdot U(S, V, n_1)$ . Képezzük az (1.2.65)-ös egyenlet mindkét oldalának  $\lambda$  szerinti deriváltját.

$$\frac{\partial U}{\partial(\lambda S)} \frac{\partial(\lambda S)}{\partial \lambda} + \frac{\partial U}{\partial(\lambda V)} \frac{\partial(\lambda V)}{\partial \lambda} + \frac{\partial U}{\partial(\lambda n_1)} \frac{\partial(\lambda n_1)}{\partial \lambda} = U(S, V, n_1, \dots) \quad (1.2.66)$$

A fenti egyenletbe  $\lambda$  helyére tetszőleges pozitív egész számot írhatunk. Érvénybe marad akkor is, ha választásunk:  $\lambda = 1$ . Ekkor (1.2.66) helyett a (0.20)-as Euler-szabályt írhatjuk:

$$\frac{\partial U}{\partial S} S + \frac{\partial U}{\partial V} V + \frac{\partial U}{\partial n_1} n_1 = U(S, V, n_1, \dots) \quad (1.2.67)$$

(1.2.62)-t, (1.2.63)-at és 1.2.64)-et felhasználva kapjuk:

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^K \mu_i n_i \quad (1.2.68)$$

Ennek teljes differenciálja tartalmazza a fundamentális egyenletet, de fellépnek benne az intenzív mennyiségek differenciálját tartalmazó tagok is (minden második a jobb oldalon).

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i \quad (1.2.69)$$

Vegyük észre, hogy az (1.2.49)-es és az (1.2.68)-as egyenletek egyidejűleg csak úgy állhatnak fenn, ha teljesül a következő feltétel:

$$SdT - Vdp + \sum n_i d\mu_i = 0. \quad (1.2.70)$$

Ezt az egyenletet **Gibbs-Duhem** egyenletnek nevezik, amely az intenzív mennyiségek közötti kapcsolatot fejezi ki. Ebből kiolvasható, hogy háromféle kölcsönhatás esetén, a három intenzív mennyiségből csak kettő a független egymástól.

A fundamentális egyenletnek az (1.2.49)-es egyenlettel megadott formája nem azt jelenti, hogy a belső energiát csak az entrópia, a térfogat és az anyagmennyiség függvényében adhatjuk meg. Használhatunk más változókat is, így például beszélhetünk az  $U(T, V, n)$  függvényről is. Azonban hangsúlyozni kell azt, hogy míg az anyag termodinamikai tulajdonságai tökéletesen kifejezhetők az  $U(S, V, n)$  függvénnyel, az  $U(T, V, n)$ -függvény kevesebb információt tartalmaz.

A fizikai kémiában leggyakrabban termikus, mechanikai és kémiai kölcsönhatásokkal foglalkozunk. Ennek következtében a belső energia e három kölcsönhatáshoz tartozó extenzív mennyiség függvénye:  $U(S, V, n)$ . Egykomponensű rendszerek esetén a változók számát azáltal csökkenthetjük, hogy a belső energia helyett, ennek  $U_m$  moláris értékét használjuk:

$$U = nU_m = nU_m(S/n, V/n, I) = nU_m(S_m, V_m), \quad (1.2.71)$$

ahol,  $S_m$  a moláris entrópia és  $V_m$  a móltérfogat.

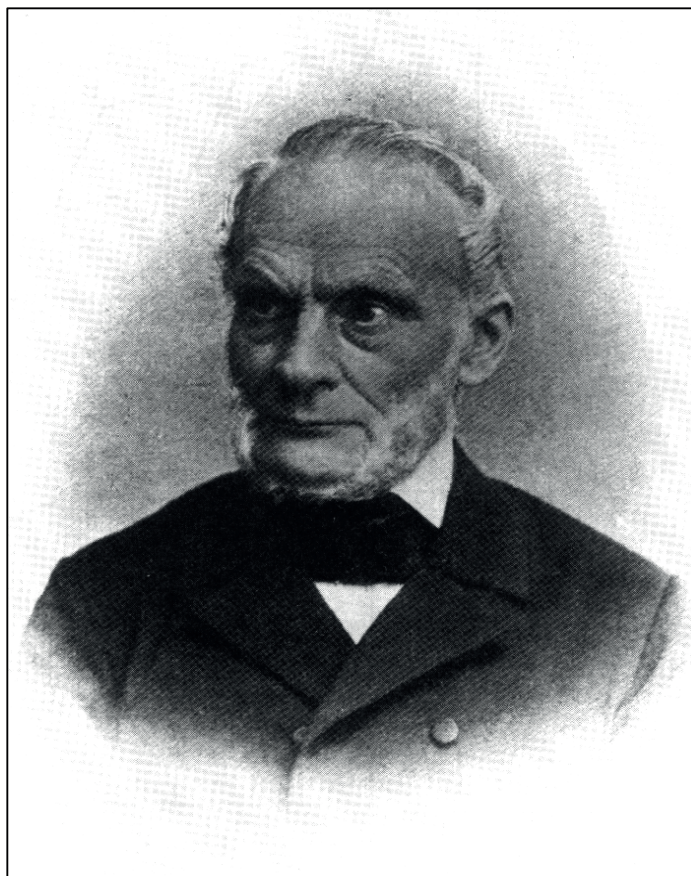
Egykomponensű, változatlan összetételű anyag fundamentális egyenlete, moláris mennyiségekkel megfogalmazva a következő:

$$dU_m = TdS_m - p dV_m. \quad (1.2.72)$$

Függvénytani szempontból fontos, hogy a belső energia, valamint annak extenzív változói  $(S, V, n)$  mind állapotfüggvények, de az egyes kölcsönhatásokhoz tartozó energiacserék  $(dQ, dW_{mech}, dW_{kém})$  külön-külön nem azok. Annak érdekében, hogy hangsúlyozzák a különbséget az állapotfüggvények és az útfüggvények matematikai tulajdonságai között, több szakkönyvben az útfüggvények infinitezimális megváltozását igen gyakran  $\delta$ -val jelölik. Ennek megfelelően a termodinamika I. főtételét így is felírhatjuk:

$$dU = \delta Q + \delta W_{mech} + \delta W_{kém} + \dots + \delta W_i. \quad (1.2.73)$$





***Rudolf Clausius (1822-1888) német fizikus***

*Bevezeti az entrópia fogalmát és ennek segítségével 1865-ben megfogalmazza a termodinamika II. főtétele. Jelentősek a kinetikus gázelmélet terén végzett kutatásai. Az entrópia szót Clausius alkotta meg a görög „entrepein” (megfordítani) ige felhasználásával. Nevéhez fűződik a hőhalál elmélet, amely szerint az egész világmindenség megállíthatatlanul rohan a maximális entrópiájú állapot felé. E folyamat végén beáll az egyensúlyi állapot, amelynek következtében megáll az összes folyamat, így az élet is. E több mint 100 évig ható végzetes jóslat ma már sokat veszített fenyegető erejéből. Bebizonyosodott ugyanis, hogy a kiegyenlítődési folyamatokkal ellentétes irányú folyamatok is lehetségesek. Ezért a teljes világmindenség olyan hosszú ideig hangoztatott felbomlása talán sohasem fog bekövetkezni.*



### 1.3 A termodinamika II. főtétele

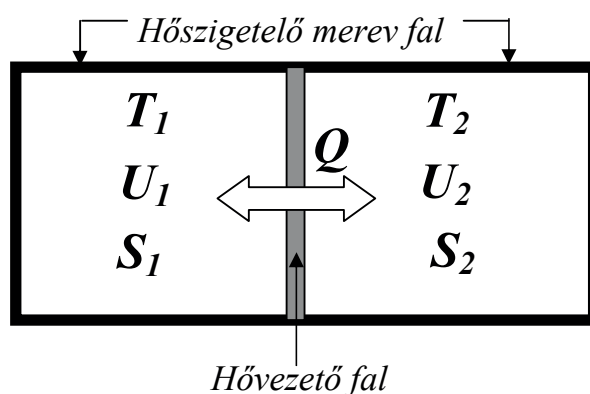
Az eddigiek során láttuk, hogy a belső energia megváltozása annyi tagból áll, ahányféle kölcsönhatásban a vizsgált test részt vehet. Az energiaváltozás mérlege kölcsönhatási típusonként különbözteti meg az energiacsere módját. Ennek megfelelően a belső energia megváltozását a következőképpen fejezhetjük ki, mint (1.2.54)-ben és (1.2.55)-ben:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i^K \mu_i dn_i = dQ + dW_{\text{tér}} + dW_{\text{kém}}. \quad (1.3.1)$$

Ha a fenti összefüggést egymással kölcsönhatásban résztvevő valamennyi testre vonatkozóan megadjuk, akkor az egyes testekhez tartozó  $dU$  belső energia változás összegzésével megkaphatjuk a rendszer teljes belső energiájának a megváltozását. Amennyiben a termodinamikai kölcsönhatásban álló testek rendszerét a környezettől teljes mértékben elszigeteljük (sem anyag- sem energiacsere nem történhet), akkor a rendszer belső energiája - az energiamegmaradás miatt - nem változik, még akkor sem, ha a kölcsönható testek között kiegyenlítődési folyamatok játszódnak le. Ez azt jelenti, hogy elszigetelt rendszerben a belső energia nem adhat támpontot az önként lejátszódó folyamatok irányára vonatkozóan. Az 1.3.1 ábrabeli folyamatokra  $dU = dU_1 + dU_2 = 0$ .

Képzeljünk el egy vízzel telt edényt, amelyet egy 300°C-ra felmelegített fémlapra helyezünk. Ezek után képzeljük el, hogy a következő jelenség játszódik le: a fémlap hőmérséklete 400 °C-ra emelkedik, a víz pedig megfagy az edényben. Ez az esemény magától nem játszódik le, jóllehet maga az esemény nem sérti meg az energiamegmaradás törvényét: a víz hőt adott le, a fémlap pedig felvette. Ezen jelenség lehetetlen mivoltára valami másban kell keresni a magyarázatot. Keressük azt a törvényt, amely az energetikailag lehetséges folyamatok közül kiválasztja a valóságosakat.

Vizsgáljuk meg, hogy mi történik az entrópiával a termodinamikai kölcsönhatások során. Vajon az entrópia is - a belső energiához hasonlóan - elszigetelt rendszer esetén állandó?



**1.3.1 ábra:** Termikus kölcsönhatás (hőhatás) elszigetelt rendszerben lévő termodinamikai testek között. A termikus kontaktust a hővezető merev fal, az energia állandóságát pedig a hőszigetelő merev fal biztosítja.

Legyen az 1.3.1. ábrán látható elszigetelt rendszerben a  $T_1$  és  $T_2$  hőmérsékletű testek között diatermikus fallal biztosított termikus kontaktus. Ekkor csak hő cserélődhet, egyébként  $dV_1 = dV_2 = 0$ , és minden komponensre nézve  $dn_1 = 0$  és  $dn_2 = 0$ . Az 1-gyel jelölt test hő formában  $dU_1 = T_1 dS_1$  nagyságú energiát, míg a 2-vel jelölt test  $dU_2 = T_2 dS_2$  nagyságú energiát cserél a másikkal. A teljes entrópiaváltozás a  $dS_1$  és  $dS_2$  entrópia változások összegeként adható meg (az entrópia extenzív mennyiség):

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{1}{T_2} dU_2. \quad (1.3.2)$$

A szigetelés feltétele miatt, ( $U_1 + U_2 = \text{állandó}$ )  $dU_1 + dU_2 = 0$ , azaz  $dU_1 = -dU_2$ . Ezt figyelembe véve az entrópiaváltozás a következőképpen adható meg:

$$dS = \frac{1}{T_1} dU_1 - \frac{1}{T_2} dU_1 = \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \cdot dU_1. \quad (1.3.3)$$

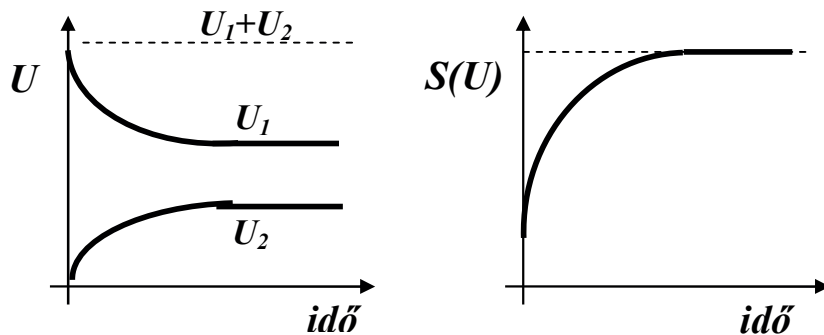
Innét már közvetlenül látszik, hogy **elszigetelt rendszer entrópiájára nem lehet érvényes megmaradási tétel**, mivel  $dS = 0$  feltétel csak a  $T_1 = T_2$  egyenlőség esetén teljesül, ha  $dU_1 \neq 0$ , vagyis van energiacsere a két test között. Minden más esetben,  $dS \neq 0$ .

A továbbiakban vizsgáljuk meg, hogy van-e határozott jellege az entrópia változásának. Tudjuk, hogy  $T_2 > T_1$  esetben az energia a  $T_2$  hőmérsékletű helyről a  $T_1$  hőmérsékletű irányba áramlik, ezért ehhez az esethez  $dU_1 > 0$  tartozik. Fordított esetben, ha  $T_2 < T_1$ , akkor  $dU_1 < 0$ . A 3.3-as egyenlet alapján a rendszer entrópiája mindkét esetben növekszik:

$$\text{ha } T_2 > T_1, \text{ azaz } \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} > 0, \quad dU_1 > 0, \text{ akkor } dS > 0, \quad (1.3.4)$$

$$\text{ha } T_2 < T_1, \text{ azaz } \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} < 0, \quad dU_1 < 0, \text{ akkor } dS > 0. \quad (1.3.5)$$

Beláthatjuk tehát, hogy **különböző hőmérsékletű testek közt lejátszódó hőcsere miatt a rendszer összes entrópiája növekszik**. Ez a növekedés addig tart, amíg be nem áll a  $T_1 = T_2$  állapotnak megfelelő termikus egyensúly.



**1.3.2 ábra:** A belső energia és az entrópia változása hőmérsékletkiegyenlítődési folyamatnál ( $T_1 > T_2$ ).

A továbbiakban vizsgáljunk meg másfajta kölcsönhatásokat is. Az eddigiekből kitűnik, hogy elszigetelt rendszer esetén a belső energia változása nem adhat támpontot a folyamatok irányára vonatkozóan. Ezért célszerű az  $U(S, V, n)$  függvény helyett ennek egyik  $S(U, V, n)$  inverz függvényét használni, azaz energia reprezentációról entrópia reprezentációra áttérni. Az entrópia reprezentációnak számukra az az előnye, hogy az új független változóról ( $U$ )-ról lényegesen többet tudunk, mint az entrópiáról, ennek következtében adott kísérleti körülmények között az energia állandó értéken tartása vagy adott nagyságú változtatása könnyebben megvalósítható, mint az entrópia esetében. Azt már láttuk, hogy termikus kölcsönhatás esetén elszigetelt rendszerben az entrópia növekedése jelentette az önként végbemenő folyamatok irányát. Mostantól arra a kérdésre keressük a választ, hogy más típusú kölcsönhatásoknál is megmarad-e az entrópiának ezen kitüntetett szerepe?

Az entrópia megváltozásának differenciális formája közvetlenül adódik az (1.3.1)-es összefüggésből:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_i^K \frac{\mu_i}{T} dn_i. \quad (1.3.6)$$

Vegyük észre, hogy ennek a transzformációnak a következtében megváltozik  $S$  és  $U$  jelentése. Az entrópiát független változóként kezelve a  $TdS$  energiaváltozást a hőhatással hoztuk kapcsolatba. Entrópia reprezentációban a hőhatáshoz tartozó belső energiaváltozás  $dU$ , az entrópia termikus része pedig  $dU/T$ . Az (1.3.6)-os összefüggésből az is látszik, hogy **a kölcsönhatások mindegyikéhez hozzárendelhető egy entrópiaváltozás**. Így rendre  $dU/T$  az entrópiának az a része, amely a hőhatás miatt változik,  $(p/T)dV$  a térfogatváltozással kapcsolatos entrópiaváltozás és  $\sum_i^K (\mu_i/T)dn_i$  az entrópia molekuláris változásokkal kapcsolatos része.

A hőmérséklet kiegyenlítődésre vonatkozó gondolatmenethez hasonlóan, megadhatjuk tetszőleges termodinamikai kölcsönhatásban álló elszigetelt rendszer entrópia változását. Figyelembe véve az elszigeteltség feltételeit, ( $U_1 + U_2 = \text{állandó}$ ,  $V_1 + V_2 = \text{állandó}$ ,  $n_1 + n_2 = \text{állandó}$ ) az entrópia megváltozására azt kapjuk, hogy

$$dS = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left( \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 - \left( \frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) dn_1. \quad (1.3.7)$$

Ezen összefüggés jobboldalának első tagjáról már beláttuk, hogy  $T_1 \neq T_2$  esetben mindig pozitív. A második tagra vonatkozóan is belátható, hogy izoterm nyomás kiegyenlítődési folyamatoknál:

$$\text{ha } \frac{p_1}{T} - \frac{p_2}{T} > 0, \text{ akkor } V_1 \text{ növekszik, azaz } \left( \frac{p_1}{T} - \frac{p_2}{T} \right) dV_1 > 0 \text{ és } dS > 0, \quad (1.3.8)$$

$$\text{ha } \frac{p_1}{T} - \frac{p_2}{T} < 0, \text{ akkor } V_1 \text{ csökken, azaz } \left( \frac{p_1}{T} - \frac{p_2}{T} \right) dV_1 > 0 \text{ és } dS > 0. \quad (1.3.9)$$

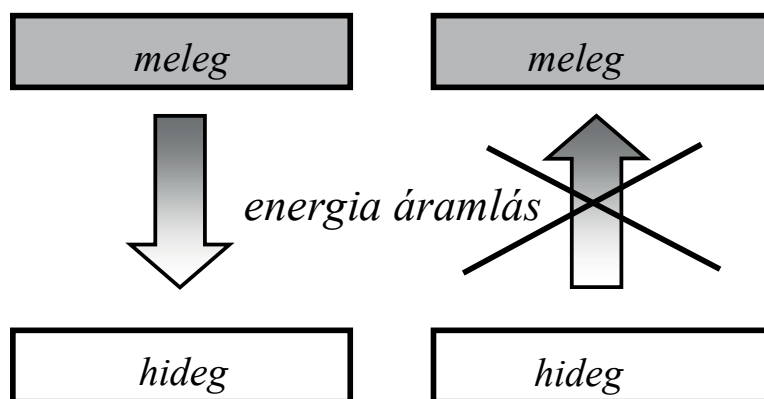
Az eddig elmondottakat általánosíthatjuk, és megfogalmazhatjuk a termodinamikai egyensúly feltételét az entrópia maximum segítségével is. Beláttuk ugyanis azt, hogy elszigetelt rendszerben a hőmérséklet és a nyomás kiegyenlítődési folyamatok során az entrópia növekszik, egyensúlyban eléri a maximális értékét. Használjuk ki ezt az állítást és nézzük meg, hogy mit jelent ez az anyagtranszport számára. Ha a nyomás és a hőmérséklet a rendszer minden pontjában azonos, akkor az entrópia megváltozása csak a kémiai potenciálok különbségétől függ:

$$dS = \frac{(\mu_2 - \mu_1)}{T} \cdot dn_1. \quad (1.3.10)$$

A fenti egyenletben  $dS$  akkor pozitív, ha  $\mu_2 > \mu_1$  esetén  $dn_1 > 0$ , vagy ha  $\mu_2 < \mu_1$ -nél  $dn_1 < 0$ . Ez azt jelenti, hogy komponens transzport csak a nagyobb kémiai potenciálú helyről a kisebb irányába történhet. Az is kiolvasható az (1.3.10)-es összefüggésből, hogy termodinamikai egyensúlyban – a hőmérséklethez és a nyomáshoz hasonlóan – a kémiai potenciálok is kiegyenlítődnek.

Összefoglalásként levonhatjuk azt a következtetést, hogy **elszigetelt rendszerben a kiegyenlítődési folyamatok mindig entrópia növekedéssel járnak együtt**. Az is belátható, hogy a kiegyenlítődésre való törekvés az alapvető, az entrópiánövekedés tétele csupán ugyanezt más formában fejezi ki. Az entrópia meg nem maradása éppen annak a következménye, hogy az őt meghatározó extenzív mennyiségek megmaradók. Általában igaz, hogy megmaradó extenzív mennyiségek homogén elsőrendű függvénye, mint amilyen az entrópia is, nem lehet megmaradó mennyiség.

Az entrópia növekedésének a tételét **a termodinamika II. főtétele**nek nevezzük. Ez a főtétele választja ki az energetikailag lehetséges folyamatok közül azokat, amelyek valóságban lejátszódhatnak. Az I. főtételehöz hasonlóan a II. főtétele sem bizonyítható, érvényességéről csak a nagyszámú tapasztalat győzött meg bennünket.



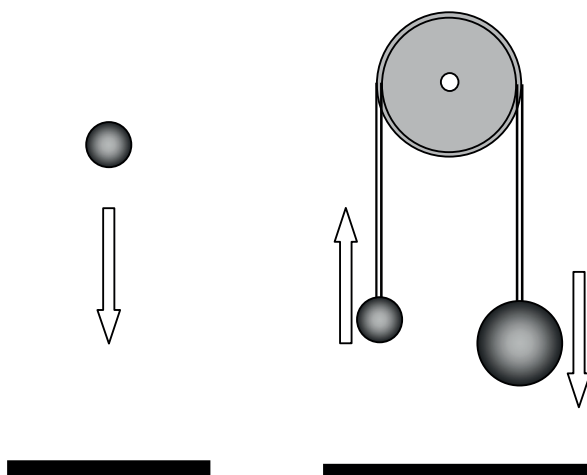
**1.3.3 ábra:** Az energia áramlásának természetes iránya és a II. főtétele által kizárt módja

A termodinamika igen sok természeti folyamat megfordíthatatlan voltát egyetlen axiómára, a II. főtételere vezeti vissza. Ez a felismerés **Rudolf Clausius** érdeme. A II. főtételeből következik az a technikai alkalmazások számára olyan fontos, **Max Planck**tól származó megfogalmazás, miszerint **lehetetlen olyan periodikusan működő gépet szerkeszteni, amely egyetlen hőtartályból hőt von el, és azt teljes egészében munkává alakítja**. Ilyen gép rendkívül hasznos lenne, mert pl. a tengerek óriási hőtartalmát munkává alakíthatná. Az egyetlen hőtartály lehűlése árán energiát termelő gépet **másodfajú perpetuum mobile**nek nevezzük. Ennek működése nem ellenkezne az első főtételel, de megvalósítását a termodinamika második főtétele kizárja.

A természeti folyamatok irreverzibilitása azt jelenti, hogy a termikus energia különleges abból a szempontból, hogy a legtöbb folyamat természetes „végterméke”. Gondoljunk például a sűrűsödésre. A lengő inga mozgása során hő keletkezik, de megfordítva ez a folyamat nem játszódik le. A felmelegített inga magától sohasem fog kilengeni. Az entrópia növekedésének a tétele a molekuláris rendszernek azt a természetes hajlamát juttatja kifejezésre, hogy **a termodinamikai rendszer termikus energiáját a rendezett mozgások terhére növeli**. Más szavakkal ez azt jelenti, hogy önként lejátszódó folyamatok során az irányított (rendezett) molekuláris mozgások egy jelentős része rendezetlenné válik. Ebből következik, hogy nem lehet olyan gépet készíteni, amelynél a **hasznosított és a befektetett energia viszonyát kifejező hatásfok eléri a 100 %-ot**.

Érdekes megemlíteni a két főtétel alkalmazhatóságában megmutatkozó különbséget. Míg az első főtétel egyaránt alkalmazható makroszkópos testekre valamint a mikrovilág atomjaira és molekuláira, a második főtétel csak a részecskék nagy sokaságára érvényes, egyedi részecskékre meg sem fogalmazható. Ez alól kivételt csak a rendkívül sok belső szabadsági fokkal rendelkező, hajlékony láncú makromolekulák képeznek.

A hűtőszekrény működése látszólag ellentmondásban van a termodinamika II. főtételel, mivel az alacsonyabb hőmérsékletű térrész, ahelyett hogy melegedne, tovább hűl. A hűtőszekrény belsejében ezért az entrópia csökken. Ne felejtjük el azonban, hogy a második főtétel csak elszigetelt rendszerekre alkalmazható. A hűtőszekrény nem az. Ennek kompresszora melegíti a konyhát. Ha összegezzük a hűtőszekrény belsejében az entrópia csökkenést a konyha entrópiájának növekedésével, akkor az eredmény pozitív. A konyha entrópiája nagyobb mértékben növekszik, mint a hűtőben az entrópia csökken. Ebben az esetben a konyhát egy elszigetelt rendszernek tekinthetjük. A teljes rendszer entrópiája így – a második főtételenek megfelelően – növekszik.



**1.3.4 ábra:** Csatolt rendszer mechanikai modellje

Olyan esetekben, amikor két rendszer kapcsolt, gyakran előfordul, hogy az egyik rendszer entrópiája csökken, a másiké pedig úgy nő, hogy közben a teljes entrópiaváltozás pozitív. A kapcsolt rendszer eme tulajdonságát az alábbi mechanikai analógiával illusztrálhatjuk. Minden magára hagyott test a nehézségi erő miatt a földre esik. Meglepő az lenne, ha a test a földről felemelkedne. Ez is megvalósítható, ha ezt a testet egy csigán keresztül egy nagyobb tömegű testtel kapcsoljuk össze. A nagyobb tömegű test lefelé mozdul, miközben a csigán átvett huzal segítségével felemeli a kisebb tömegű testet. Ha külön nézzük a két testet, akkor a kisebb tömegű viselkedése értelmezhetetlen. A kapcsolt rendszer mozgása természetes következménye a gravitációnak.

### 1.3.1 Reverzibilis és irreverzibilis változások

A fizikai kémia és a termodinamika könyvek nagy többségében állandóan találkozunk a reverzibilitás fogalmával. Ez az ellentmondásos fogalom szinte dogmaként vonul végig tanulmányainkon. Egyfelől halljuk azt, hogy reverzibilis folyamat nincs, másfelől konkrét eredmények meghatározásánál állandóan hangsúlyozzuk, hogy „a folyamatot reverzibilisen vezetve, az eredmény a következő”. Mi tehát az igazság? Haszontalan tárgy a fizikai kémia, mert eredményei csak nem létező határesetekre vonatkoznak, vagy rosszul és fölöslegesen hangsúlyozzuk a reverzibilitást? Ha a reverzibilis határeset az, amit a legegyszerűbb egyensúlyra vonatkozó termodinamikai összefüggéseinkkel határozhatunk meg, akkor miért nem próbáljuk megbecsülni e „közelítés” hibáját és miért ültetjük el tanítványaink fejébe azt a bizonytalanságot, ami abból adódik, hogy valóságos folyamatokat írunk le nem létező (határ)esetekre kidolgozott egyenletekkel. Ennyi bevezetés után vizsgáljunk meg egy egyszerű jelenséget a reverzibilis és a reális leírás szempontjából. Ez a jelenség legyen gázok nyomása. A **reverzibilis folyamat** – a termodinamikai definíció szerint – olyan folyamat, amely csupa egyensúlyi állapoton keresztül halad. Ez a termodinamika nyelvén megfogalmazva azt jelenti, hogy elszigetelt rendszerben reverzibilis változás során  $dS=0$ . Nyilvánvaló azonban az, hogy valóságos folyamat csak akkor játszódik le, ha a rendszerünket kibillentjük az egyensúlyi állapotból, azaz  $dS > 0$ . Ezért a valóságos folyamatok mindig **irreverzibilisek**. A reverzibilis folyamatokat legfeljebb megközelíthetjük, de soha meg nem valósíthatjuk. A reverzibilis és irreverzibilis folyamat közötti különbséget az alábbi példával szemléltetjük.

Vizsgáljuk gázok kitejedését eltérő kísérleti körülmények között. Ha a  $p$  nyomású gáz vákummal szemben terjed ki, ez irreverzibilis folyamat. Ha azonban a dugattyú izoterm körülmények között **végtelenül lassan mozog**, akkor a folyamat reverzibilisnek tekinthető.

Tekintsük elszigetelt rendszernek a temperáló köpenyből és a dugattyúból álló teljes rendszert. A végtelen lassan kiterjedő tökéletes gáz a temperáló köpenyből éppen annyi hőt vesz fel, az állandó hőmérséklet fenntartása miatt, mint amennyi munkát végez a környezetén. A gáz entrópiájának megváltozása ebben az esetben:

$$dS = dQ/T, \quad (1.3.11)$$

ahol  $dQ$  jelöli a temperált köpenyből felvett hőt. Ez a folyamat egy idealizált esetet mutat be. A valóságos esetben a fenti egyenlőség nem teljesülhet. Ahhoz ugyanis, hogy a gáz tágulni tudjon az szükséges, hogy a gáz  $p$  nyomása nagyobb legyen, mint a dugattyúra ható  $p_k$  külső nyomás. Ebben az esetben a nyomáskülönbségekből adódó entrópiaváltozást is figyelembe kell venni. Az (1.3.6)-os összefüggés szerint a teljes entrópiaváltozás:

$$dS = dQ/T + \frac{(p - p_k)}{T} \cdot dV \quad (1.3.12)$$

Könnyen belátható hogy a fenti összefüggés jobb oldalának második tagja mindig pozitív ( $p > p_k$ , akkor  $dV > 0$ ), ezért fennáll a következő - **Clausius féle** - **egyenlőtlenség**:

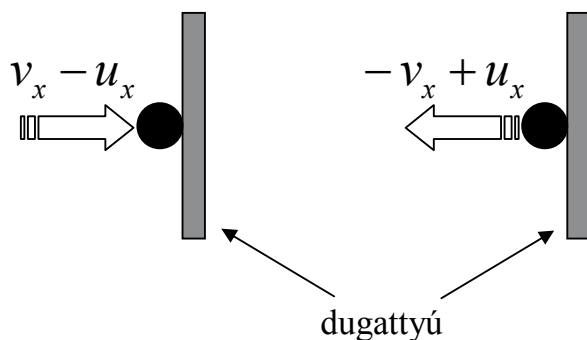
$$dS > \frac{dQ}{T}. \quad (1.3.13)$$

A fentiekből következik, **hogy valóságos folyamatokban az entrópia jobban növekszik, mint a hőcseréből számított entrópia**. Célszerű az entrópiaváltozást két részre bontani. Válasszuk el a hőcserével kapcsolatos termikus entrópiát az entrópia többi részétől. Jelöljük az entrópia termikus kölcsönhatással kapcsolatos differenciális változását  $d_e S = dQ/T$ -el. Az entrópia többi kölcsönhatással kapcsolatos részét pedig jelöljük  $d_i S$ -el. Az  $i$  index az irreverzibilis változásokra utal, míg az  $e$  index a csupa egyensúlyi (reverzibilis) lépéseket jelöli. A teljes entrópiaváltozás e két tag összege:

$$dS = d_e S + d_i S \quad (1.3.14)$$

Az előző fejezetben tárgyalt példák alapján beláthatjuk, hogy **az entrópia irreverzibilis változásokkal kapcsolatos része mindig pozitív:  $d_i S > 0$** .

A reverzibilis és irreverzibilis folyamatok közti különbséget az alábbi példa segítségével érzékeltetjük. Képzeljünk el egy  $L$  hosszúságú, súrlódásmentes dugattyúval ellátott hengert, amiben gáz van. A gázmolekulák szüntelen lökdösődése és a dugattyúval történő ütközése eredményezi a nyomást, ami igen sok ütközés által kifejtett nyomóerők összegeként érzékelünk. Szemeljünk ki egy molekulát, amely olyan közel van a dugattyúhoz, hogy azt hamarosan elérj, majd arról lepattanva rugalmatlanul verődik vissza. Az ütközés következtében a dugattyúra erő hat, amelynek hatására az elmozdul. A molekula ütközéseinek eseményeit két különböző koordináta rendszerből szemlélhetjük. Választhatjuk mozgó koordináta rendszernek az  $x$  irányban  $u_x$  nagyságú egyenletes sebességgel haladó dugattyút.



**1.3.5 ábra:** A dugattyúval ütköző molekula  $x$ -rányú sebessége  $u_x$  sebességgel mozgó koordináta rendszerben.

Ha a molekula  $x$  irányú sebessége az ütközés előtt  $v_x$ , akkor ez a vele azonos irányban mozgó koordináta rendszerből kisebb sebességűnek,  $(v_x - u_x)$ -nek tűnik. Ütközés után a sebesség a mozgó koordináta rendszerben az ellenkező irányú mozgás miatt:  $(-v_x + u_x)$ . Tehát a sebességek



$$\text{ütközés előtt: } (v_x - u_x), \quad \text{ütközés után: } (-v_x + u_x) \quad (1.3.15)$$

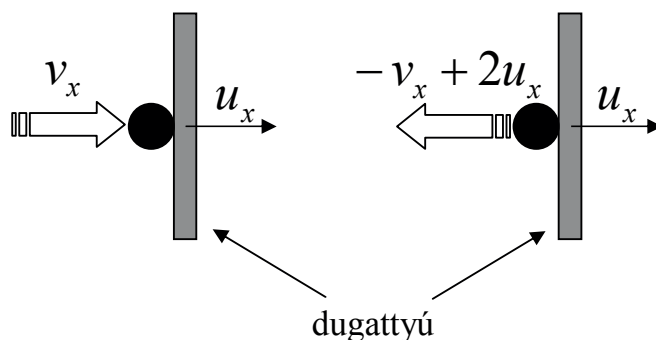
Térjünk most át nyugvó koordináta rendszerre. A mozgó és a nyugvó rendszer  $x$ -koordinátája közötti kapcsolat:

$$x_{\text{nyugvó}} = x_{\text{mozgó}} + u_x t. \quad (1.3.16)$$

Mivel a sebesség a helykoordináták időszerinti deriváltja, ezért a nyugvó és a mozgó koordinátákban észlelhető sebességek kapcsolata:

$$v_{x,\text{nyugvó}} = v_{x,\text{mozgó}} + u_x. \quad (1.3.17)$$

Az 1.3.5 ábra a mozgó-, míg az 1.3.6 ábra a nyugvó koordináta rendszerben tapasztalt sebességeket mutatja.



**1.3.6 ábra:** A dugattyúval ütköző molekula  $x$ -rányú sebessége  $u_x$  sebességgel nyugvó koordináta rendszerben.

Az (1.3.15)-ös adatok alapján, az(1.3.17)-es koordináta transzformáció segítségével megadhatjuk nyugvó koordináta rendszerben az ütközés előtti, és az ütközés utáni sebességeket.

$$\text{ütközés előtt: } v_x, \quad \text{ütközés után: } -v_x + 2u_x. \quad (1.3.18)$$

Az ütközés miatt megváltozik az  $m$  tömegű molekula kinetikus energiája. Ennek értéke az ütközés előtt:

$$\varepsilon = \frac{1}{2}(mv_x^2 + mv_y^2 + mv_z^2). \quad (1.3.19)$$

Mivel változás csak az  $x$  irányban történik, ezért célszerű a fenti energia  $x$  irányhoz tartozó részét elkülöníteni:

$$\varepsilon_x = \frac{1}{2}mv_x^2. \quad (1.3.20)$$

A kinetikus energia megváltozása az ütközés hatására:

$$\Delta \varepsilon_x = \frac{1}{2} m \left[ (2u_x - v_x)^2 \right] - \frac{1}{2} m v_x^2 = -2m v_x u_x + 2m u_x^2 \quad (1.3.21)$$

A következő ütközésig a molekula  $x$  irányú elmozdulásának legalább  $2L$  hosszúságúnak kell lennie. (Az  $x$  irányú elmozdulással el kell jutni a henger végéig, majd vissza. Ez szigorúan véve csak akkor igaz, ha a molekula a henger álló végéről pattan vissza). Az ehhez szükséges átlagos idő:  $\Delta t = 2L / v_x$ . Ezen idő alatt a dugattyú elmozdulása:  $\Delta L = u_x \cdot \Delta t$ . E két feltétel összevonásával kapjuk, hogy

$$\frac{2u_x}{v_x} = \frac{\Delta L}{L}. \quad (1.3.22)$$

A fenti három egyenlet összevonásából kapjuk, hogy

$$\Delta \varepsilon_x = -2\varepsilon_x \frac{\Delta L}{L} + 2\varepsilon_x \frac{u_x}{v_x} \frac{\Delta L}{L}. \quad (1.3.23)$$

A fenti összefüggés egyetlen molekula ütközésére vonatkozik. Ha gáz  $N$  számú molekulát tartalmaz, akkor  $\Delta t$  idő alatt az ütközésekkel kapcsolatos teljes energiaváltozás:  $\Delta E = N \cdot \Delta \varepsilon_x$  és a teljes energia  $E = N \cdot \varepsilon_x$ . Vegyük figyelembe, hogy az (1.2.9)-es összefüggés szerint, az  $x$  irányú mozgáshoz tartozó kinetikus energia a teljes  $E$  kinetikus energia egyharmada:

$$\frac{\Delta E}{E} = -\frac{2}{3} \frac{\Delta L}{L} + \frac{2}{3} \frac{u_x}{v_x} \frac{\Delta L}{L}. \quad (1.3.24)$$

Eszerint az ütközésekkel kapcsolatos teljes energiaváltozás két részből tevődik össze. Az egyik rész csak a dugattyú elmozdulásának nagyságától függ, független a dugattyú sebességétől. Ez az energiaváltozás  $\Delta E_{rev}$  reverzibilis része (a fenti egyenlet jobb oldalának első tagja). A másik rész, amely függ a dugattyú sebességétől, az energiaváltozás  $\Delta E_{irrev}$  irreverzibilis része:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta E_{rev}}{E} + \frac{\Delta E_{irrev}}{E}. \quad (1.3.25)$$

Most térjünk vissza a reverzibilitás egyik gyakran használt megfogalmazásához. Ha a dugattyú végtelen lassan mozog ( $u_x \cong 0$ ), akkor az első tag mellett, a második tag elhanyagolhatóvá válik:  $\Delta E_{rev} \gg \Delta E_{irrev} \cong 0$ .

$$\frac{\Delta E_{rev}}{E} = -\frac{2}{3} \frac{\Delta L}{L} = -\frac{2}{3} \frac{\Delta V}{V}. \quad (1.3.26)$$

A fenti egyenletnél figyelembe vettük azt is, hogy a dugattyú elmozdulása az állandó keresztmetszetű hengerben a gáz térfogatváltozásával arányos.

A reverzibilis folyamat energiaváltozásának előjele és nagysága a térfogatváltozás irányától és nagyságától függ. Ha expanzióról beszélünk, ( $\Delta V > 0$ ), akkor a reverzibilis energia csökken. Írjuk át az (1.3.26)-os egyenletet differenciális formába. Ekkor kapjuk, hogy

$$dE_{rev} = -\frac{2}{3} \frac{E}{V} \cdot dV. \quad (1.3.27)$$

Az 1.2.1 –es fejezetben láttuk, hogy a nyomás kifejezhető az energia sűrűséggel (lásd:1.2.16 egyenlet):

$$p = \frac{2}{3} \frac{E}{V}. \quad (1.3.28)$$

A fenti két összefüggés összevetéséből rögtön következik a mechanikai kölcsönhatás jól ismert  $dE_{rev} = -p \cdot dV$  kifejezése.

Most vizsgáljuk meg az irreverzibilis esetet. Az ehhez tartozó energia az (1.3.24)-es és (1.3.25)-ös egyenlet alapján:

$$\frac{\Delta E_{irrev}}{E} = \frac{2}{3} \frac{u_x}{v_x} \frac{\Delta L}{L} = \frac{2}{3} \frac{u_x}{v_x} \frac{\Delta V}{V}. \quad (1.3.29)$$

Vegyük észre, hogy az **irreverzibilis energiacsere értéke mindig pozitív**, ugyanis ha  $u_x$  pozitív, akkor a gáz tágul ( $\Delta V > 0$ ), ha negatív, akkor pedig a térfogat csökken ( $\Delta V < 0$ ).

A továbbiakban vizsgáljuk meg azt, hogy milyen körülmények között hanyagolhatjuk el az irreverzibilis hatásokat. Az (1.3.25)-ös és a fenti egyenlet összevetéséből megkaphatjuk, hogy az irreverzibilis hatással járó energiacsere hányad része a teljes energiacsereének:

$$\Delta E_{irrev} = \frac{u_x}{(u_x - v_x)} \cdot \Delta E. \quad (1.3.30)$$

Ebből rögtön kiolvasható, hogy csak igen gyors folyamatoknál kell számítani valamennyi irreverzibilis járulékra. Példaként vegyük, hogy egy dugattyút, amely  $u_x = 4 \text{ cm/s}$  sebességgel mozog. Szobahőmérsékleten a gázmolekulák sebessége a  $400 \text{ m/s}$  nagyságrendjébe esik. Ekkor az irreverzibilis és a teljes energiacsere aránya:

$$\frac{\Delta E_{irrev}}{\Delta E} = \frac{10^{-2}}{10^{-2} - 10^2} \approx -10^{-4}.$$

Levonhatjuk tehát azt a következtetést, hogy nem túl gyors folyamatoknál a reverzibilis, vagy kvázisztatikus folyamatokra levezetett összefüggések kielégítő pontossággal írják le a termodinamikai folyamatokat, bár szigorúan véve a termodinamikai összefüggéseink csak a végtelen lassú folyamatok határesetében egzaktek. Más oka is van, hogy nem követünk el hibát, ha a reverzibilis termodinamikát valóságos folyamatokra alkalmazzuk. Az energiával kapcsolatos termodinamikai függvényeink állapotfüggvények, így változásuk nagysága csak a kezdeti és a végállapot közötti különbségtől függ. Független attól, hogy milyen úton jutottunk el az egyik állapotból a másikba. Ennek következtében, számításainkhoz a nem megvalósítható ún. reverzibilis utakat is választhatjuk. Ez a végeredményt nem befolyásolja.

### 1.3.2 A tökéletes gáz moláris entrópiájának függése a hőmérséklettől és a térfogattól

Határozzuk meg 1 mól tökéletes gáz entrópiáját, az ún.  $S_m$  **moláris entrópiát**. Ennek érdekében rendezzük át az (1.2.69)-es egyenletet úgy, hogy fejezzük ki az entrópiát az  $U_m$  moláris belső energia és a  $V_m$  moláris térfogat segítségével:

$$dS_m = \frac{1}{T} dU_m + \frac{p}{T} dV_m. \quad (1.3.31)$$

Tekintsük független változónak a gáz hőmérsékletét és térfogatát. Ekkor a belső energia megváltozása kifejezhető az állandó térfogaton vett moláris hőkapacitással, valamint  $p/T$  helyébe  $R/V_m$ -et írhatunk.

$$dS_m = C_{m,V} \cdot \frac{dT}{T} + R \frac{dV_m}{V_m}. \quad (1.3.32)$$

A fenti differenciálegyenlet integrálható, ha  $C_{V,m}$ -et állandónak tekintjük. Az eredmény:

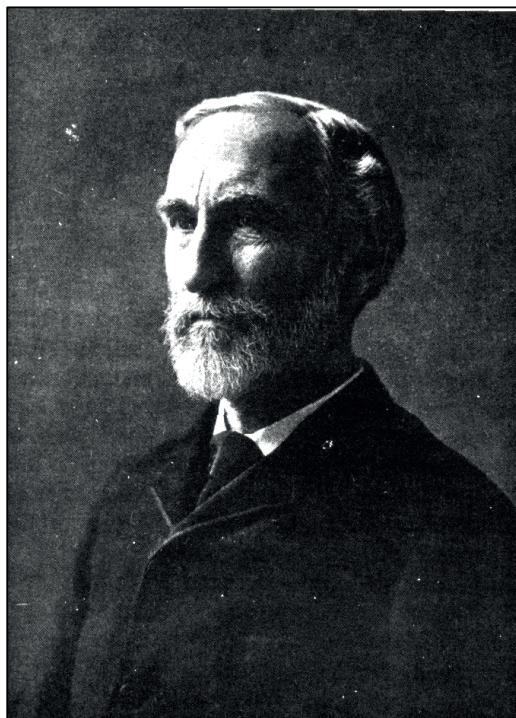
$$S_m(T, V) = C_{m,V} \cdot \ln \frac{T}{T^0} + R \ln \frac{V_m}{V_m^0} + S_m^0(T^0, V_m^0), \quad (1.3.33)$$

ahol  $S_m^0$ ,  $T^0$  és  $V_m^0$  mennyiségek a standard állapotra vonatkoznak.

Az (1.3.32)-es összefüggés alapján meghatározhatjuk azt is, hogyan függ a tökéletes gáz entrópiája a térfogattól izoterm körülmények között. A fenti differenciálegyenlet könnyen megoldható. A megoldás, ha a gáz moláris térfogata izoterm körülmények között  $V_{1,m}$ -ről  $V_{2,m}$ -re változik:

$$\Delta S_{m,T} = R \ln \frac{V_{2,m}}{V_{1,m}}. \quad (1.3.34)$$

A fenti összefüggésből következik, ha  $V_{2,m} > V_{1,m}$ , akkor  $\Delta S_T > 0$ , azaz izoterm körülmények között a tökéletes gáz entrópiája a térfogat növekedésével növekszik.



***Josiah Willard Gibbs amerikai fiziko-kémikus (1839-1903)***

*A gépészmérnöki végzettségű Gibbs három évig európa egyetemein tanul matematikát és fizikát. A Yale egyetem fizika professzoraként 1870-ben fordul érdeklődése a termodinamika felé. 1876-ban publikálja korszakalkotó munkáját a heterogén anyagok egyensúlyáról egy jóformán ismeretlen szakfolyóiratban. Bevezeti a termodinamikai potenciálokat és megadja az egyensúly legáltalánosabb feltételeit. Jelentős eredményeket ért el a felületi jelenségek, valamint elektrokémiai folyamatok értelmezése terén. Az 1902-ben megjelent Statisztikus mechanika című könyvében kifejtett elveinek zsenialitását az utókor csak jóval később, halála után ismeri fel.*

## 1.4 KÖRNYEZETI HATÁSOK

A termodinamikai testek által alkotott rendszert különböző környezetben vizsgálhatjuk. Beszélhetünk elszigetelt, zárt, izoterm, izobár, adiabatikus és izochor rendszerekről. A környezet állandósága jelentősen befolyásolja a rendszer termodinamikai állapotát. Gondoljunk például arra, hogy állandó hőmérséklet fenntartása csak a rendszer és a környezet közti energia csere révén valósulhat meg.

Az eddigi termodinamikai példáink zárt rendszerre vonatkoztak. A gyakorlatban többnyire olyan nyílt rendszerekkel dolgozunk, amelyek a környezettel, hőt, mechanikai energiát és anyagot cserélhetnek. Az energiacsere leggyakrabban alkalmazott formái:

- hőcserével a rendszer hőmérsékletét tartjuk állandó értéken (termosztáljuk),
- manosztáttal a nyomást tartjuk állandó értéken,
- egyszerre mind a hőmérsékletet, mind pedig a nyomást állandó értéken tartjuk.

A termodinamikai számítások elvégzéséhez szükség van olyan termodinamikai mennyiségekre, amelyek az állandó hőmérsékletű és/vagy állandó nyomású környezet esetén használhatók. Ezeket a mennyiségeket a belső energiából egyszerű függvénytranszformációval származtathatjuk

### 1.4.1 A belső energia transzformált (Legendre) függvényei

A belső energiában a termikus kölcsönhatást az entrópiával vesszük figyelembe. A  $TdS$  mennyiség a környezettel vagy más termodinamikai testtel történő hőcserét adja meg, nem pedig az állandó  $T$  hőmérséklet hatását. Mivel a hő formában történő energia csere és a hőmérséklet összefüggő mennyiségek, meg van a lehetősége annak, hogy a belső energiafüggvényben szereplő entrópia változót hőmérsékleti változóra cseréljük ki. Képezzük a belső energia függvénynek egy olyan transzformált függvényét, amelynek változója az entrópia helyett a hőmérséklet.

$$U(S, V, n) \rightarrow A(T, V, n), \quad (1.4.1)$$

ahol az  $A$ -val jelölt transzformált függvényt a következőképpen kaphatjuk meg. Célunk az  $S \rightarrow T$  változcseré. A fundamentális egyenletben szereplő  $TdS$  mennyiség helyett - állandó hőmérséklet esetén - a következő azonosságot írhatjuk:

$$TdS = d(TS) - SdT. \quad (1.4.2)$$

Ennek felhasználásával a fundamentális egyenletet a következőképpen írhatjuk:

$$dU = d(TS) - SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (1.4.3)$$

vagy

$$dU - d(TS) = d(U - TS) = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (1.4.4)$$

Vegyük észre, hogy ezzel definiáltunk egy új függvényt,

$$A = U - TS, \quad (1.4.5)$$

amelynek független változói között a hőmérséklet is szerepel:

$$dA = d(U - TS) = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (1.4.6)$$

Az  $A(T, V, n)$  termodinamikai függvényt **szabadenergiának** nevezzük.

Hasonló módon járhatunk el más változó cseréjével is. Például állandó nyomású környezetben lejátszódó folyamatok és egyensúlyok tanulmányozásához  $V \rightarrow p$  változó cserét kell elvégeznünk. Ekkor a belső energia változásának  $-pdV$  járuléka helyett - az állandó nyomás miatt - az alábbi azonosságot írhatjuk.

$$-pdV = -d(pV) + Vdp. \quad (1.4.7)$$

Ezt a belső energia-függvénybe helyettesítve kapjuk, hogy

$$d(U + pV) = Vdp + TdS + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (1.4.8)$$



ahol az ujjonon definiált

$$H = U + pV \quad (1.4.9)$$

transzformált függvény neve az **entalpia**.

A függvénytranszformációt egyszerre több változóra is alkalmazhatjuk, így az  $S \rightarrow T$  és  $V \rightarrow p$  változók együttes cserével nyert új függvényt **szabadentalpiának** nevezzük.

$$G = H - TS. \quad (1.4.10)$$

A 1.2 táblázatban foglaljuk össze a kémikus számára legfontosabb eseteket és a termodinamikai leíráshoz szükséges transzformált függvényeket. Az itt ismertetett ún. **Legendre-transzformációval** a leggyakrabban előforduló környezeti hatások tanulmányozhatók.

**1.2 Táblázat:** A termodinamikai környezet és a belső energia transzformált függvényei

Környezet	Karakterisztikus függvény	A függvény neve	A függvény definíciója
elszigetelt	$S(U, V, n)$	entrópia	
zárt	$U(S, V, n)$	belső energia	$U = TS - pV + \sum_i \mu_i dn_i$
izobár	$H(S, p, n)$	entalpia	$H = U + pV$
izoterm	$A(T, V, n)$	szabadenergia	$A = U - TS$
izoterm izobár	$G(T, p, n)$	szabadentalpia	$G = H - TS$

A fenti transzformált függvények alapvető szerephez jutnak adott környezettel kapcsolatban lévő termodinamikai rendszerek leírásánál. Ahogy azt a következő fejezetekben látni fogjuk, a Legendre- transzformáltak változásának igen szemléletes jelentése van: ezek adják meg ugyanis a belső energiának az adott feltételek mellett hasznosítható részét.

## 1.4.2 Az entalpia

Csak termikus és mechanikai kölcsönhatást feltételezve zárt rendszerre az első főtétel a következőképpen írható:

$$dU = dQ - pdV \quad (n = \text{áll}). \quad (1.4.11)$$

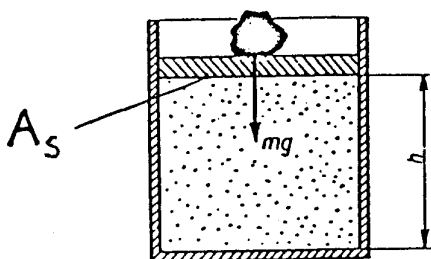
Ebből a kifejezésből látszik, hogy ha a hőközlés állandó térfogaton történik ( $dV = 0$ ), akkor a rendszer által felvett hő teljes egészében a belső energiát növeli ( $dU = dQ$ ).

A gyakorlati életben nem mindig lehet megvalósítani a térfogat állandóság feltételét. Nagyon sok folyamat állandó nyomáson, változó térfogat mellett megy végbe; pl. a szabad levegőn (állandó nyomáson) melegítünk egy testet, akkor a hőtágulás miatt  $dV > 0$ . Ebben az esetben a rendszerbe juttatott  $dQ$  nagyságú energia már nemcsak a hőmérséklet növelésére fordítódik, hanem ennek egy része - annak következtében, hogy a térfogat most már változhat -  $pdV$  nagyságú térfogati munkával növeli a környezet energiáját. Így állandó nyomáson a  $dQ$  nagyságú hő kisebb hőmérséklet változást idéz elő, mint állandó térfogaton. Ugyanezt persze másképpen is megfogalmazhatjuk. Azt mondhatjuk, hogy  $dT$  nagyságú hőmérséklet növeléshez több hőre van szükség állandó nyomáson, mint állandó térfogat esetében. Ebből rögtön következik, hogy az **állandó nyomáson mért fajlagos hőkapacitás (vagy moláris hőkapacitás) nagyobb, mint az állandó térfogathoz tartozó.**

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = C_p > C_v = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_v. \quad (1.4.12)$$

Az eltérés annál nagyobb, minél jelentősebb a térfogatváltozás. Szilárd testeknél és folyadékoknál ez viszonylag kicsi, de gázoknál már igen jelentős.

A természetben lejátszódó folyamatok sokkal gyakrabban mennek végbe állandó nyomáson, mint állandó térfogaton. Ilyenkor ezek a folyamatok elválaszthatatlanok a térfogati munkától és ennek következtében a zárt rendszer jellemzésére a belső energia már nem alkalmas.



1.4.1.ábra: Az entalpia értelmezéséhez.

Vizsgáljuk meg, hogy a környezetével csak mechanikai kapcsolatban lévő termodinamikai rendszer ( $S = \text{áll.}$ ,  $n = \text{áll.}$ , és  $p = \text{áll.}$ ) termikus tulajdonságainak

leírására milyen más lehetőség kínálkozik. A mechanikai kapcsolat a nyomás állandóságát biztosítja. A környezet mechanikai kölcsönhatásának energijárulékát a következő szemléletes példával érzékeltetjük (1.4.1 ábra). Tekintsünk egy dugattyúval lezárt tartályban lévő rendszert (ez lehet gáz, vagy bármilyen rugalmasan deformálható test), amelynek a termodinamikai adatait az  $U(S, V, n)$  függvény tartalmazza.

A mozgatható hőszigetelt dugattyúra helyezzünk  $m$  tömegű testet. Ennek a testnek a segítségével vesszük figyelembe a termodinamikai rendszerre ható külső nyomást. A probléma számára ugyanis lényegtelen, hogy a külső nyomás miből származik. A dugattyú tömege legyen elhanyagolhatóan kicsi, így a test  $mg$  erővel nyomja az  $A_s$  felületű dugattyút. A nyomás:

$$p = \frac{mg}{A_s}. \quad (1.4.13)$$

Ha az edény magassága  $h$ , úgy az  $m$  tömegnek az edény aljához viszonyított helyzeti energiája:

$$E_h = mgh = pA_s h = pV. \quad (1.4.14)$$

A termodinamikai rendszer és a vele mechanikailag kapcsolt  $m$  tömegű tárgy együttes energiája:

$$H = U + E_h = U + pV. \quad (1.4.15)$$

Mivel a belső energia és a térfogat is állapotfüggvény, ezért az  $U + pV$  mennyiség is az. Célszerű e függvénynek külön nevet adni. A  $H$ -val jelölt állapotfüggvényt entalpiának nevezzük. A fentiek alapján definiálhatjuk az entalpiát, mint az **állandó  $p$  nyomású környezettel mechanikai kapcsolatban lévő termodinamikai test teljes  $H$  energiáját**.

Más lehetőségünk is van. Mivel a nyomást állandó értéken tartjuk, ezért a fundamentális egyenletből a hőhatást a következőképpen fejezhetjük ki:

$$dQ_p = dU + pdV = dU + d(pV) = d(U + pV) = dH_p. \quad (1.4.16)$$

A fenti összefüggésből látszik, hogy **állandó nyomáson a rendszerrel közölt hő a rendszer entalpiaváltozásával egyenlő**. Az entalpia teljes differenciálja állandó anyagmennyiség esetén ( $dn=0$ ) a következő:

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp, \quad (1.4.17)$$

ahol felhasználtuk a  $dU = TdS - pdV$  összefüggést is.

Állandó nyomású környezetben ( $dp=0$ ) az entalpia megváltozása a termikus kölcsönhatásokkal kapcsolatos:  $dH_p = TdS = dQ$ . Mindezek alapján azt mondhatjuk, hogy **entalpia a belső energia izobár körülmények között termikusan hasznosítható része**. Másképp is fogalmazhatunk: **zárt rendszerrel állandó nyomáson közölt, vagy abból elvont hő a rendszer entalpiaváltozásával egyenlő**. A rendszerrel közölt hő az entalpiát növeli, a rendszerből elvont pedig csökkenti.

A termikus kölcsönhatásokat két nagy csoportba sorolhatjuk:

- Az egyik csoportba tartoznak azok a jelenségek, amelyek során hőközlés hatására a rendszer hőmérséklete változik. A hőmérséklet függvényében mind az entalpia, mind

pedig az entrópia folytonosan változik. Az entrópia hőmérséklettől való függését az 1.2.3-as fejezetben ismertettük. Az entalpia hőmérséklet függés a következő fejezet témája.

- A másik csoportba sorolhatjuk az olyan jelenségeket, amelyeknél a hőközlés nem jár együtt hőmérséklet változással. A jég olvadása, vagy a víz forrása során nem változik a hőmérséklet, annak ellenére sem, hogy az említett folyamatok hőközlés hatására játszódnak le. Ilyen jelenségeket **elsőrendű fázisátalakulásoknak** nevezzük. Az elsőrendű fázisátalakulásokra jellemző, hogy mind az entalpia, mind pedig az entrópia a hőmérséklet függvényében nem folytonosan, hanem szakadásos függvény szerint változik. A fázisátalakulásokról az 1.6.3-as fejezetben lesz szó.

Az entalpia definíciójából következik, hogy a megváltozása mindig nagyobb, mint a belső energiáé. Mivel a  $pV$  szorzat a hőmérséklet növelésével növekszik, ebből következik, hogy az entalpia és a belső energia közti különbség a hőmérséklet növekedésével egyre nagyobb lesz, ahogy azt az 1.4.2-es ábra mutatja.

### ***A tökéletes gáz moláris entalpiája***

Az entalpia definíciójának felhasználásával rögtön felírhatjuk tökéletes gázok moláris entalpiáját. A  $3/2 \cdot RT$  nagyságú moláris belső energiához csak hozzá kell adni a  $pV_m$  szorzatot, vagy az ezzel megegyező  $RT$  -s tagot. Tökéletes gázok moláris entalpiája tehát

$$H_m = U_m + RT . \quad (1.4.18)$$

Egyatomos gázoknál  $H_m = 5/2 \cdot RT$ , míg kétatomos molekuláknál a hőmérséklettől függően más érték is lehet. Gázok entalpiáját és hőkapacitását a 4.1.1-es és a 4.2.3.1-es fejezetekben tárgyaljuk bővebben.

### 1.4.2.1 Az entalpia függése a hőmérséklettől

Állandó nyomású, nem reaktív rendszer esetén az entalpia hőmérséklettől való függését a (1.4.17)-es egyenlet segítségével határozhatjuk meg. Ebből ugyanis kitűnik, hogy az állandó nyomáshoz tartozó hőcsere nagysága éppen az entalpiával egyezik meg. Eszerint az állandó nyomáshoz tartozó hőkapacitást az alábbi módon is írhatjuk:

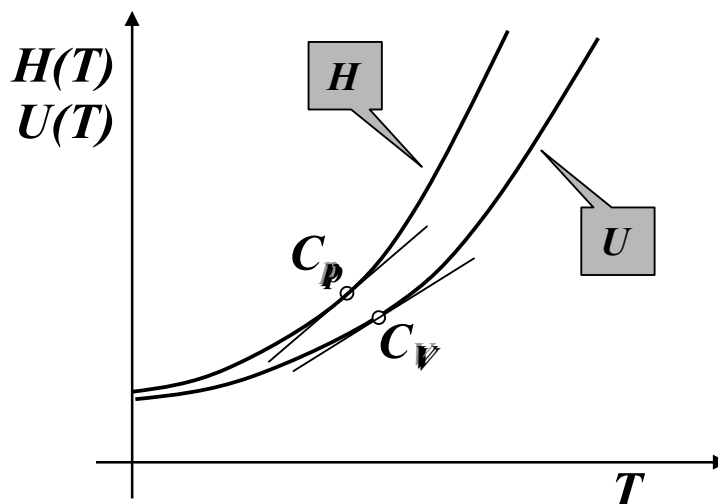
$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p. \quad (1.4.19)$$

Az állandó nyomáshoz tartozó hőkapacitás tehát nem más, mint az entalpia hőmérséklet szerinti deriváltja:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,n}. \quad (1.4.20)$$

A fenti egyenletből kitűnik, hogy az entalpia a hőmérséklet növelésével csak nőhet, mivel a hőkapacitás csak pozitív értéket vehet fel. Mivel a hőkapacitás a hőmérséklet növelésével – tökéletes gáz kivételével – növekszik, ebből következik, hogy az entalpia növekedésének az üteme is növekszik a hőmérséklet emelésekor. A matematika nyelvén megfogalmazva ez azt jelenti, hogy az  $H(T)$  függvény görbülete, amit a második derivált előjele jellemez, pozitív:

$$\frac{dC_p}{dT} = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial T^2}\right)_{p,n} > 0. \quad (1.4.21)$$



**1.4.2 ábra:** A belső energia és az entalpia függése a hőmérséklettől

Az entalpia változását a hőmérséklettel az (1.4.20)-as egyenletből integrálással kapjuk meg:

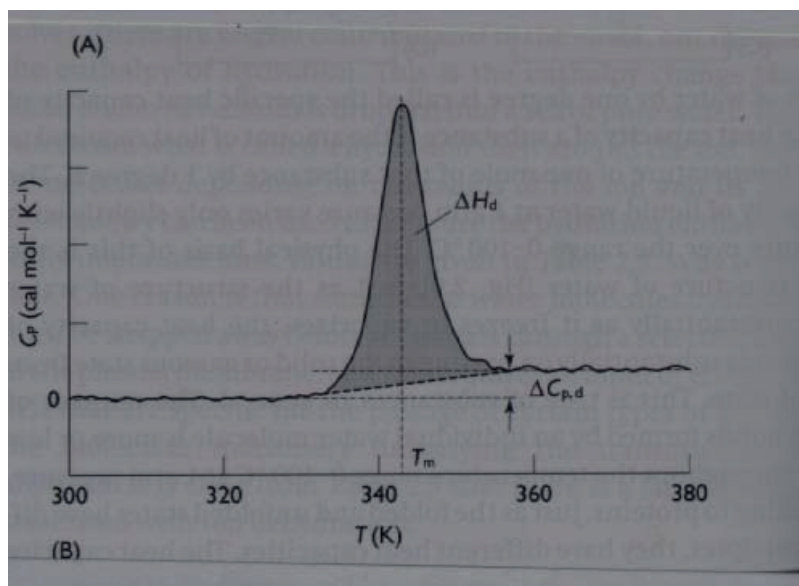
$$H^o(T_2) = H^o(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT. \quad (1.4.22)$$

Az entalpia abszolút értékét - a belső energiához hasonlóan - nem ismerjük. Egy nemzetközileg elfogadott konvenció szabályozza az entalpia számítás (és egyéb termodinamikai állapotfüggvények) standard értékeit. A  $p^o = 10^5 \text{ Pa}$  nyomású állapotot tekintjük **standard állapotnak**. A standard állapot jelzésére a felső indexbe írt  $^0$  szolgál (pl.  $H_m^0$  a standard moláris entalpiát jelenti.) A standard szó nem jelenti a hőmérséklet rögzítését, tehát bármely hőmérsékleten beszélhetünk standard állapotról. Az entalpiaskálát úgy rögzítjük, hogy **azt elemek standard entalpiáját 25 °C-on önkényesen zérusnak vesszük, a vegyületek standard entalpiáját 25 °C-on egyenlőnek tekintjük a képződéshőjükkel.**

Az (1.4.22)-es összefüggéssel kijelölt integrál elvégzéséhez szükségünk van a hőkapacitás értékére is. Táblázatokban rendszerint a tiszta  $p^o$  nyomású anyagok moláris hőkapacitás-függvényeit  $C_{p,m}$  találjuk meg

$$C_p = nC_{p,m}. \quad (1.4.23)$$

$C_{p,m}$  hőmérsékletfüggését többnyire hatványsorral adják meg, így az integrálás minden nehézség nélkül elvégezhető. A széndioxid állandó nyomáshoz tartozó,  $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  egységben megadott moláris hőkapacitásának hőmérséklettől való függése a szobahőmérséklet közelében például  $C_{p,m} = 44,22 + 8,79 \cdot 10^{-3} T - 8,62 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$ .



**1.4.3 ábra:** Az olvadási standard entalpia (olvadáshő) meghatározása a hőkapacitás hőmérséklettől való függéséből. [2]

A hőkapacitás hőmérséklettől való függését differenciális pásztázó kaloriméterrel (*differential scanning calorimeter*-rel, DSC-vel) meghatározható. Az 1.4.3 ábra egy olvadási folyamat hőkapacitás változását mutatja. Az átalakulás látens hőjét az (1.4.22)-es egyenlet szerint a görbe alatti terület adja meg.

### 1.4.2.2 Fizikai és kémia folyamatok entalpiaváltozása

Az entalpia állandó nyomáson ugyanazt a szerepet játssza, mint a belső energia állandó térfogaton. Mivel az entalpia a belső energiából és az ahhoz mechanikai kölcsönhatás energijárulékaként tartozó  $pV$  energiából áll, ezért mindig fennáll a következő egyenlőtlenség  $H > U$ . Ez azt jelenti, hogy a hőközléssel a rendszerbe juttatott energiának csak egy hányada fordítódik a belső energia növelésére. Az entalpia (1.4.17)-es teljes differenciálja szerint **az állandó nyomáson lejátszódó folyamatoknál a hőeffektus az entalpiaváltozással egyezik meg**. Ez az oka annak, hogy izobár termikus folyamatok energiváltozásait entalpia adatokkal jellemezzük.

**Kaloriméterben** mérjük a fizikai és kémiai folyamatok izoterm és izobár átalakulását kísérő hő nagyságát. A mólnyi mennyiségű anyagra vonatkozó értéket **moláris átalakulási hőnek** nevezzük. A kísérleti tapasztalatok szerint a moláris átalakulási hő függ a nyomástól és a hőmérséklettől. Óriási mennyiségű kísérleti adatot kellene gyűjtenünk a tetszőleges hőmérsékletre és tetszőleges nyomáshoz tartozó átalakulási hők ismeretéhez. Ehelyett másképp járunk el. A mért átalakuláshőket az entalpia állapotfüggvény megváltozására vezetjük vissza, mivel izoterm izobár folyamatokra

$$Q = \Delta H_m = H_m(\text{végállapotban}) - H_m(\text{kezdeti állapotban}).$$

A fenti összefüggés alapján tetszőleges hőmérsékletre és nyomáshoz tartozó átalakuláshők, az entalpiák hőmérséklet, illetve nyomástól való függésének ismeretében meghatározhatók. Az esetek többségében a folyamatokat légköri nyomáson ( $\sim 10^5 \text{ Pa}$ ) vizsgáljuk, így elegendő az entalpiák hőmérséklet-függésének meghatározása a hőkapacitások ismeretében.

Ha a termodinamikai rendszerben **fázisátalakulás**, vagy **kémiai reakció** játszódik le, akkor a lejátszódó folyamat entalpiaváltozását standard körülmények mellett adják meg.

**Standardentalpia-változáson** ( $\Delta H^0$ ), az olyan folyamat entalpia változását értjük, amelyben a kiindulási anyagok és a végtermékek is egyaránt standard állapotban vannak. A leggyakrabban használt standard entalpiaváltozások a következők:

**A standard-reakcióentalpia (moláris reakcióhő)**, az az entalpia változás, amikor standard állapotú reaktánsok standard állapotú reakciótermékké alakulnak át. Ez az entalpia változás tulajdonképpen a reakcióhő. A standard-reakcióentalpia változást, a reakcióhőt úgy kapjuk meg, hogy a végtermékek entalpiájának összegéből kivonjuk a kiindulási anyagok entalpiájának az összegét. Ha a kémiai reakció nem  $25^\circ\text{C}$ -on megy végbe, akkor a standard entalpiákat az (1.4.22)-es összefüggés segítségével át kell számítanunk a megfelelő hőmérsékletre.

**Standard képződési entalpia (moláris képződéshő)**: az anyag referencia állapotú elemeiből való képződésének standard-reakcióentalpiája. Referencia állapot alatt az adott hőmérsékleten és  $10^5 \text{ Pa}$  nyomáson létező legstabilabb halmaz szerkezetet értjük. Például szobahőmérsékleten a szén referencia állapotának a grafitot, az oxigénnek az oxigén gázt, a higanynak pedig a folyékony higanyt tekintjük.

**Olvadási standard entalpia**: az a mólontkénti entalpia változás, amely a tiszta kristályos anyag  $10^5 \text{ Pa}$  nyomáson történő megolvadását kíséri. Az olvadási standard entalpia megegyezik a **moláris olvadáshővel**.

**Párolgási standard entalpia**: az anyag 1 móljára vonatkoztatott entalpia változás, amely a tiszta folyadék 1 bar nyomáson történő elpárolgását kíséri. A párolgási standard entalpia megegyezik a **moláris párolgáshővel**.

**Ionizációs standard entalpia:** Egyetlen elektron gáz halmazállapotú atomokból, illetve molekulákból történő eltávolításával kapcsolatos entalpiaváltozás, standard körülmények között.

Mivel az entalpia állapotfüggvény, ebből következik, hogy az ellentétes irányú átalakulások entalpia változásai ellentétes előjellel egyeznek meg.



### 1.4.3 A szabadenergia

Az entalpia bevezetésénél az állandó nyomáson történő hőhatással foglalkoztunk. Most izoterm körülmények között vizsgáljuk meg a belső energia mechanikai kölcsönhatásra bekövetkező megváltozását. Zárt rendszerben, ha nem történik kémiai reakció, vagy fázisátmenet ( $n_i = \text{áll}$ ), akkor a fundamentális egyenletből  $dW_{\text{mech}}$  kifejezhető:

$$dW_{\text{mech}} = dU - TdS . \quad (1.4.24)$$

Ha a hőmérsékletet állandónak tartjuk, akkor a mechanikai kölcsönhatáshoz tartozó elemi energiacserét állapotfüggvények különbségével is kifejezhetjük

$$dW_{\text{mech}} = dU - d(TS) = d(U - TS) . \quad (1.4.25)$$

A fenti összefüggésből látszik, hogy állandó hőmérsékleten a mechanikai kölcsönhatáshoz tartozó  $dW_{\text{mech}}$  mechanikai munka az (1.4.5)-ös

$$A = U - TS \quad (1.4.26)$$

szabadenergia függvény változásával egyezik meg. Mivel a belső energia és az entrópia is állapotfüggvény, ezért a szabadenergia is az. A szabadenergia extenzív mennyiség, tehát írhatjuk, hogy

$$A = nA_m , \quad (1.4.27)$$

ahol  $A_m$  a moláris szabadenergiát jelöli.

Vizsgáljuk meg a szabadenergia megváltozását egykomponensű rendszernél:

$$dA = dU - TdS - SdT + A_m dn . \quad (1.4.28)$$

Ha a fenti egyenletbe behelyettesítjük a belső energia megváltozására vonatkozó  $dU = TdS - pdV$  fundamentális egyenletet, valamint figyelembe vesszük a szabadenergia extenzív jellegét, akkor azt kapjuk, hogy

$$dA = -SdT - pdV + A_m dn . \quad (1.4.29)$$

Több komponenst tartalmazó rendszer esetén

$$dA = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^K \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V} dn_i . \quad (1.4.30)$$

A fenti egyenletből kiolvasható, hogy állandó hőmérsékleten és állandó összetétel esetén ( $dT = 0, dn_i = 0$ )

$$dA_{T,n} = -pdV , \quad (1.4.31)$$

a szabadenergia megváltozása a mechanikai munkával egyezik meg. Ebből következik, hogy definiálhatjuk a szabadenergiát úgy is, mint az **anyag belső energiájának az izoterm munkavégzéssel hasznosítható része**.

A szabadenergia hőmérséklettől való függése kiolvasható az (1.4.29)-es egyenletből. Eszerint

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,n} = -S, \quad (1.4.32)$$

azaz a szabadenergia hőmérséklettől történő változásának a nagysága az entrópia értékétől függ. Mivel az entrópia csak pozitív mennyiség lehet, ebből következik, hogy **a szabadenergia a hőmérséklet növelésénél csökken**. Mivel az entrópia a hőmérséklet növelésével nő, ebből következik, hogy a szabadenergia csökkenésének üteme is növekszik a hőmérséklet emelésekor. A matematika nyelvén megfogalmazva ez azt jelenti, hogy az  $A(T)$  függvény görbülete, amit a második derivált jellemez, negatív:

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2}\right)_{V,n} < 0. \quad (1.4.33)$$

Az (1.4.32)-es összefüggés segítségével átírhatjuk a szabadenergiát definiáló (1.4.26)-os egyenletet:

$$A = U + T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,n}. \quad (1.4.34)$$

Ezt az egyenletet **Gibbs-Helmholtz egyenletnek** nevezik.

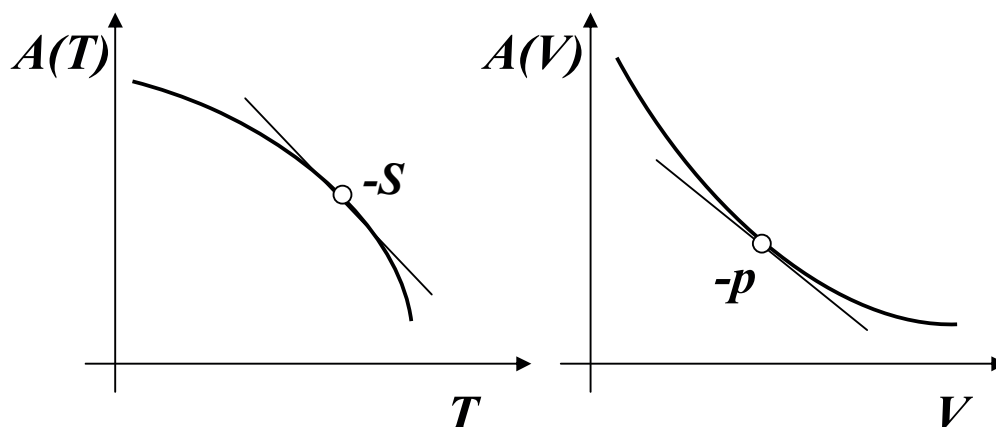
A szabadenergia térfogattól való függése is kiolvasható az (1.4.29)-es egyenletből.

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n} = -p. \quad (1.4.35)$$

A térfogattól való függés mértéke a nyomástól függ. Mivel ez utóbbi mindig pozitív érték, ebből következik, hogy **a szabadenergia a térfogat növelésével csökken**. Mivel a nyomás izoterm körülmények között a térfogat növelésével csökken, ebből következik, hogy az  $A(V)$  függvény görbülete pozitív:

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{T,n} > 0. \quad (1.4.36)$$

Az 1.4.4 ábrán látható a szabadenergia hőmérséklettől és térfogattól való függésének jelleggörbéje.



**1.4.4 ábra:** A szabadenergia függése a hőmérséklettől és a térfogattól

#### *A tökéletes gáz moláris szabadenergiája*

Az 1.2.1-es fejezetben meghatároztuk a tökéletes gáz moláris belső energiáját, a 2.2 fejezetben pedig a moláris entrópiáját. A szabadenergia (1.4.26)-os definíciója alapján kifejezhetjük az egyatomos tökéletes gáz  $A_m^t$  moláris szabadenergiáját az (1.3.33)-as moláris entrópia segítségével:

$$A_m(T, V_m) = \frac{3}{2}RT - TC_{v,m} \cdot \ln \frac{T}{T^0} - RT \ln \frac{V_m}{V_m^0} + A_m^0(T^0, V_m^0), \quad (1.4.37)$$

ahol  $A_m^0(T^0, V_m^0)$  egy adott  $T^0$  hőmérséklethez és  $V_m^0$  móltérfogathoz tartozó szabadenergiát jelöli.

#### 1.4.4 A szabadentalpia

Izoterm és izobár körülmények között vizsgáljuk meg a belső energiának a kémiai-, illetve halmazszerkezettől függő részét. A fundamentális egyenletből a kémia kölcsönhatás  $dW_{kém}$  nagyságú energiája az alábbi módon fejezhető ki:

$$dW_{kém} = dU + p dV - T dS. \quad (1.4.38)$$

Ha a hőmérsékletet és a nyomást állandó értéken tartjuk, akkor a kémiai kölcsönhatáshoz tartozó elemi energiacsere az alábbi módon is kifejezhető:

$$dW_{kém} = dU + d(pV) - d(TS) = d(U + pV - TS) = d(H - TS). \quad (1.4.39)$$

A fenti egyenlet jobb oldalán látható  $G = H - TS$  mennyiség nem más, mint a szabadentalpia, amelyet környezetével termikus és mechanikai kapcsolatban álló termodinamikai test tulajdonságainak leírására használunk. A fentiek alapján azt mondhatjuk, hogy **a szabadentalpia a belső energiának az izoterm, izobár folyamatokban hasznosítható része**. Differenciális megváltozására írhatjuk, hogy:

$$dG = dH - d(TS) = dH - T dS - S dT = -S dT + V dp + \sum_i^K \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p} dn_i \quad (1.4.40)$$

A kémikus számára fontos termodinamikai mennyiség, mivel a legtöbb folyamatot a szabályozott hőmérsékleten és a nyomáson vizsgáljuk. A szabadentalpia állapotfüggvény, amelynek megváltozása állandó hőmérsékleten és nyomáson a kémiai szerkezet megváltozásával függ össze. Így az alábbi kifejezés

$$dG_{T,p} = \sum \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p} dn_i. \quad (1.4.41)$$

**a kémiai kölcsönhatáshoz tartozó energiacsere adja meg.**

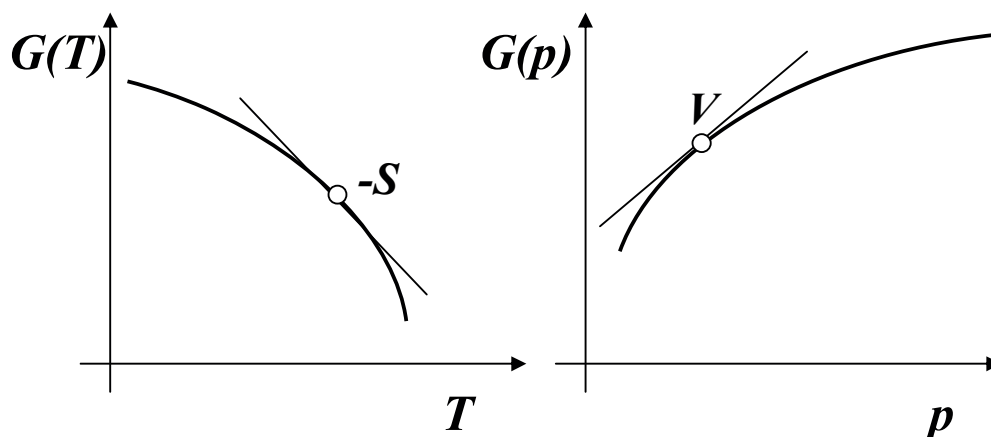
A szabadentalpia függése a hőmérséklettől, a nyomástól és az anyag mennyiségétől kiolvasható az (1.4.35)-ös egyenletből:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} = -S \quad (1.4.42)$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} = V \quad (1.4.43)$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \mu_i \quad (1.4.44)$$

Állandó nyomáson a szabadentalpia a hőmérséklet növelésével csökken, a csökkenés mértékét az egyre nagyobbá váló entrópia határozza meg. Állandó hőmérsékleten a szabadentalpia a nyomás növelésével növekszik. A növekedés mértéke attól függ, hogy a (1.4.38)-as kifejezésben szereplő térfogat mennyire függ a nyomástól. E kétfajta függés jellegét az 1.4.5-ös ábra mutatja.



**1.4.5 ábra:** A szabadentalpia függése a hőmérséklettől és a nyomástól

Az (1.4.39)-es összefüggés a kémiai termodinamika egyik legfontosabb mennyiségének, a kémiai potenciálnak leggyakrabban használt definíciója. Egykomponensű rendszereknél a kémiai potenciál megegyezik a moláris szabadentalpiával.

Az (1.4.37)-es hőmérséklet függésre vonatkozó egyenlet és a szabadentalpia definíciójának felhasználásával:

$$G = H + T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p. \quad (1.4.45)$$

A fenti összefüggést a szakirodalomban **Gibbs-Helmholtz-egyenletnek** nevezik. Megjegyezzük, hogy olyan folyamatoknál, ahol nincs térfogatváltozás a szabadenergia változása megegyezik a szabadentalpia változásával.

Egykomponensű rendszereknél célszerű moláris mennyiségeket használni. A moláris szabadentalpia megváltozása (1.4.35) alapján:

$$dG_m = -S_m dT + V_m dp. \quad (1.4.46)$$

A moláris szabadentalpia hőmérséklet-függésének jellege a halmazállapottól is függ. Szilárd kristályos anyagoknál, ahol a legrendezettebb a halmazszerkezet az entrópia kicsi, ezért a szabadentalpia kisebb mértékben csökken a hőmérséklet növelésével, mint pl. folyadékoknál vagy gázoknál, ahol az entrópia értéke jóval nagyobb.

A moláris szabadentalpia nyomástól való függésének jellege is a halmazállapottól függ. Szilárd testek és folyadékok móltérfogata csak igen kis mértékben függ a nyomástól. Ebből következik, hogy (1.4.38) alapján a  $G_m(p)$  függés jó közelítéssel lineáris. A közelítő egyenes meredeksége a  $V_m$  móltérfogat. Gázoknál a móltérfogat nagymértékben függ a nyomástól. Tökéletes gáznál izoterm körülmények között az érintő meredeksége már nem állandó, hanem függ a nyomástól:

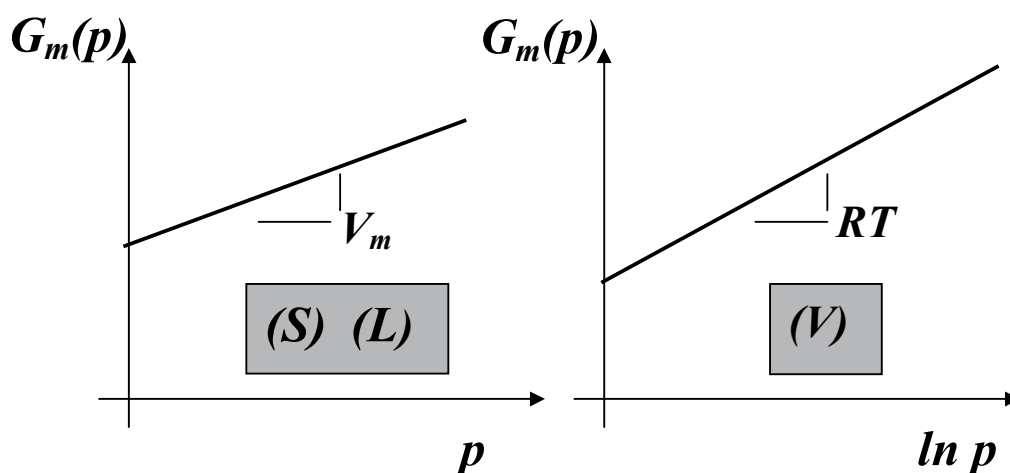
$$\left( \frac{\partial G_m}{\partial p} \right)_{T,n} = V_m = \frac{RT}{p} \quad , \quad (1.4.47)$$

$$G_{m,T} = G_{m,T}^0(p^0) + \int_{p^0}^p V_m dp = G_{m,T}^0(p^0) + \int_{p^0}^p \frac{RT}{p} dp . \quad (1.4.48)$$

A fenti differenciálegyenlet megoldása megadja a **tökéletes gáz moláris szabadentalpiájának függését a nyomástól:**

$$G_{m,T} = G_{m,T}^0(p^0) + RT \ln \frac{p}{p^0} , \quad (1.4.49)$$

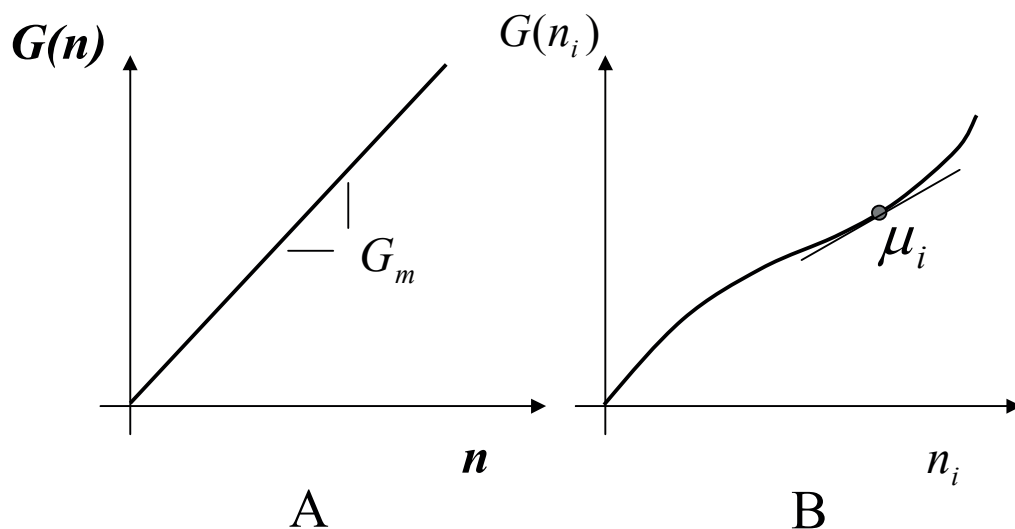
ahol  $G_m^0(p^0)$  a standard nyomáshoz tartozó moláris szabadentalpiát jelenti.



**1.4.6 ábra:** A moláris szabadentalpia függése a nyomástól különböző halmazállapotú anyagok esetén. A bal oldali függvény közel lineáris, mert a kondenzált fázisok móltérfogata csak kismértékben függ a nyomástól. A jobboldali ábra tökéletes gázra vonatkozik.

$S$  és  $L$  a szilárd, valamint a folyadék halmazállapotra, míg  $V$  a gáz halmazállapotra vonatkozik.

A szabadentalpia anyagmennyiségtől való függése jelentősen különbözik, egy- illetve többkomponensű anyagok esetén. Egykomponensű anyagnál a  $G(n)$  függés lineáris, amelynek meredeksége a  $G_m$  moláris szabadentalpiával egyezik meg.



**1.4.7 ábra:** A szabadentalpia függése az anyag mennyiségétől. A) egykomponensű rendszernél, B) többkomponensű rendszernél.

Többkomponensű anyagoknál (oldatoknál, elegyeknél) ez a függés már nem lineáris. A meredekség, amit kémiai potenciálnak nevezünk minden összetételnél más és más. Megjegyezzük, hogy tiszta anyagoknál a moláris szabadentalpiát gyakran kémiai potenciálnak is nevezik. A kémiai potenciálról részletesebben a következő, valamint a 6. fejezetben lesz szó.

### 1.4.5 A termodinamika karakterisztikus függvényei és a kémiai potenciál

Az eddigieket általánosíthatjuk, és azt mondhatjuk, hogy minden egyes környezeti hatáshoz hozzárendelhetünk egy-egy termodinamikai függvényt, amely megadja az **adott külső környezettel kapcsolatban álló termodinamikai test belső energiájának hasznosítható részét**. A következő táblázatban összefoglaljuk a legfontosabb környezeti hatásokhoz tartozó együttes energiákat, az ún. **karakterisztikus függvényeket**.

**1.3 Táblázat:** A termodinamika karakterisztikus függvényei

környezeti hatás	karakterisztikus függvény	differenciális forma	elemi energiacsere
-	$U(S, V, n)$	$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i$	$dU = dQ + dW_{\text{érf}} + dW_{\text{kém}}$
mechanikai $V \rightarrow p$	$H(S, p, n)$ $H = U + pV$ <b>entalpia</b>	$dH = TdS + Vdp + \sum \mu_i dn_i$	$dH_p = dQ + dW_{\text{kém}}$
termikus $S \rightarrow T$	$A(T, V, n)$ $A = U - TS$ <b>szabadenergia</b>	$dA = -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i$	$dA_T = dW_{\text{érf}} + dW_{\text{kém}}$
mechanikai és termikus $V \rightarrow p, S \rightarrow T$	$G(T, p, n)$ $G = H - TS$ <b>szabadentalpia</b>	$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$	$dG_{T,p} = dW_{\text{kém}}$

Ha olyan izobár folyamatot vizsgálunk, amelynél térfogatváltozás mértéke elhanyagolhatóan kicsi (például szilárd fázisú reakciónál), akkor az entalpia helyett használhatjuk a belső energiát, a szabadentalpia helyett meg a szabadenergiát, mert fennáll a következő két egyenlőség:

$$dU_{p,V} = dH_{p,V}, \quad U_{p,V} \approx H_{p,V}, \quad (1.4.50)$$

és

$$dA_{T,V} = dG_{T,V}, \quad A_{T,V} \approx G_{T,V}. \quad (1.4.51)$$

A tiszta,  $p^\circ$  nyomású (vagyis standard állapotú) anyagok karakterisztikus függvényeinek a hőmérséklet hatására bekövetkező változását az anyag hőkapacitás függvénye segítségével határozzuk meg. Tetszőleges hőmérsékletre tartozó entalpiát a (1.4.22)-es integrál adja meg, ahol  $H^\circ(T_1 = T^\circ)$  a standard entalpia a  $T^\circ$  vonatkoztatási hőmérsékleten. Ugyanehhez a hőmérsékletre tartozó entrópiát pedig a (1.2.48)-as integrál adja meg. Az entalpia és entrópia ismeretében pedig egyszerűen kiszámíthatjuk a szabadenergia, vagy a szabadentalpia értékét. Ez a megállapítás fordítva is igaz, ha ismerjük a szabadenergiát, vagy a szabadentalpiát a hőmérséklet függvényében, akkor belőlük a belső energia, entrópia, illetve az entalpia meghatározható. A számítás elvégzéséhez az ezeket a kapcsolatokat definiáló egyenleteket



kell használni. Az előző két fejezetekben már megmutattuk az entrópia kapcsolatát a szabadenergiával és a szabadentalpiával:

$$-S = \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, n_j} = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_j} . \quad (1.4.52)$$

Fejezzük ki a belső energiát a szabadenergia segítségével. Képezzük a szabadenergia hőmérsékleti hányadosát, majd differenciáljuk ezt a hőmérséklet szerint:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{A}{T} \right) = -\frac{A}{T^2} + \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial A}{\partial T} = -\frac{A}{T^2} - \frac{S}{T} = -\frac{1}{T^2} \cdot (A + TS) = -\frac{1}{T^2} \cdot U . \quad (1.4.53)$$

A fenti összefüggésből rögtön következik, hogy a belső energia :

$$U = -T^2 \left( \frac{\partial \cdot \frac{A}{T}}{\partial T} \right) . \quad (1.4.54)$$

Hasonlóképpen kaphatjuk meg az entalpia és a szabadentalpia kapcsolatát:

$$H = -T^2 \left( \frac{\partial \cdot \frac{G}{T}}{\partial T} \right) . \quad (1.4.55)$$

Az 1.3 táblázat mindegyik sorában szerepel a kémiai potenciál, mégpedig különböző formában. A táblázatban következő jelöléseket alkalmaztuk:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} , \quad \mu_i = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_j} , \quad (1.4.56)$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} , \quad \mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} . \quad (1.4.57)$$

**A kémiai potenciál fenti négy definíciója ekvivalens.** A peremfeltételektől (kísérleti feltételektől) és a célszerűségtől függ, hogy melyiket definíciót használjuk. Ezen állítást a belső energiával és a szabadentalpiával kifejezett kémiai potenciálok azonosságán igazoljuk. A fundamentális egyenlet szerint

$$dU = TdS - pdV + \left( \frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S, V} dn . \quad (1.4.58)$$

A szabadentalpiát akkor használjuk, ha a vizsgált folyamat során a hőmérséklet és a nyomást állandó értéken tartjuk. Ebben az esetben a fenti egyenletet az alábbi formába átírhatjuk:

$$dU = d(TS) - d(pV) + \left( \frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V} dn. \quad (1.4.59)$$

Ebből kifejezhetjük a belső energiával definiált kémiai potenciált:

$$d(U + pV - TS) = d(H - TS) = dG_{T,P} = \left( \frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V} dn. \quad (1.4.60)$$

A fenti összefüggésből rögtön következik a kétféle kémiai potenciál azonossága:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} = \left( \frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V}. \quad (1.4.61)$$

Hasonló módon juthatunk el a többi azonosság igazolásához is.

A kémikus a kísérleteit és a vegyipari műveleteket is leggyakrabban állandó hőmérsékleten és nyomáson végzi. Ennek következtében célszerűség azt kívánja, hogy ezeknek a kísérleti feltételeknek megfelelő definíciót válasszon. Ezeknek a peremfeltételeknek pedig a parciális moláris<sup>1</sup> szabadentalpia felel meg. A kémiai potenciál leggyakrabban használt definíciója tehát:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}. \quad (1.4.62)$$

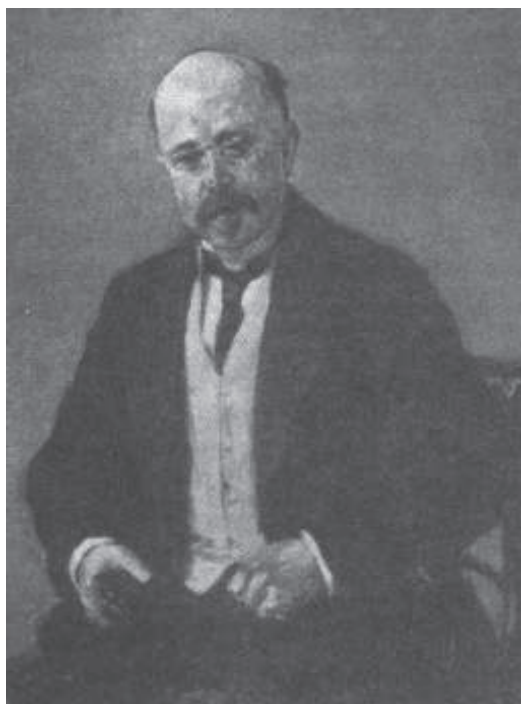
Mivel a kémiai potenciál energia tagot is magában foglal, ezért abszolút értékét nem ismerjük. Leggyakrabban - az energiához hasonlóan - a változását adjuk meg:

$$\Delta\mu_i = \mu_i - \mu_i^0 = \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}, \quad (1.4.63)$$

ahol a kémiai potenciált egy nemzetközileg elfogadott konvenció szerint a standard állapothoz viszonyítjuk és így  $\mu_i^0$ -t **standard kémiai potenciálnak** nevezzük.

---

<sup>1</sup> A parciális moláris mennyiségekről a 6.1.1-es és a 6.1.2-es fejezetekben lesz bővebben szó.

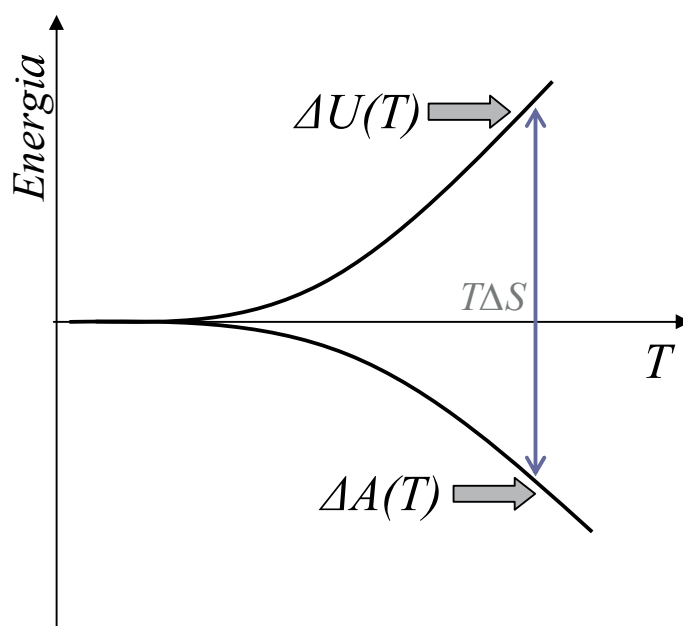


***Walther Hermann Nernst (1864-1941) német fiziko-kémikus***

*Nernst a modern fizikai-kémia egyik megalapítója. A zürichi, grazi és würzburgi egyetemi tanulmányok után Nernst 1887-ben Wilhelm Ostwald asszisztense lett. 1890-ben kinevezték a Göttingeni Egyetem fizikai tanszékére. 1905-től a Berlini Egyetemen folytatta kutatásait, majd 1924 és 1933 között ő vezette az egyetem kísérleti fizikai tanszékét. A termodinamika harmadik főtételének megfogalmazásáért 1920-ban kémiai Nobel-díjjal tüntették ki. A galvánelemek elméletének, a kémiai egyensúlyok termodinamikájának, a nagy hőmérsékletű gázok, valamint az kis hőmérsékletű szilárd anyagok tulajdonságainak és a fotokémiai folyamatok mechanizmusának vizsgálata terén Nernst olyan eredményeket ért el, amelyek mind ipari, mind tudományos szempontból jelentősek. Nernst az alkalmazott tudomány iránt is érdeklődött. Feltalált egy módosított villanylámpát és egy elektronikusan erősített zongorát. Nagy hatású elméleti kémia tankönyve 1893-ban jelent meg először. Későbbi éveiben főként asztrofizikai elméletekkel foglalkozott.*

## 1.5 A termodinamika III. főtétele

Nernst különféle anyagok termodinamikai potenciálfüggvényeit vizsgálta a hőmérséklet függvényében. Kémiai folyamatok reakcióhőjét összehasonlította az átalakulás szabadenergia változásával. Állandó térfogaton a reakcióhő a belső energia megváltozásával egyezik meg. Azt tapasztalta, hogy a belső energia és a szabadenergia megváltozásának mértéke annál jobban megközelíti egymást, minél kisebb a hőmérséklet. 20 K-nél már csaknem azonosnak találta a két mennyiséget. Ebből arra a következtetésre jutott, hogy a belső energia változása az abszolút nulla fokon megegyezik a szabadenergia változásával. A két potenciálfüggvény az abszolút zérushoz közelítve úgy tart egymáshoz, hogy közben érintik egymást, ahogy azt az 1.5.1-es ábra mutatja.



**1.5.1 ábra:** A belső energia és a szabadenergia változásának függése a hőmérséklettől.

Nernst kísérleti eredményeit a matematika nyelvén az alábbiakban foglalhatjuk össze:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta U(T) = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta A(T), \quad (1.5.1)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_V = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Delta A}{\partial T} \right)_V. \quad (1.5.2)$$

Nernst eredményeit Planck elméleti megfontolások alapján úgy általánosította, hogy feltételezte azt, hogy nemcsak a kémiai átalakulást jellemző szabadenergia és belsőenergia különbségek, hanem a kémiai reakció kiindulási anyagaina és termékeire külön-külön is igaz Nernst állítása.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V. \quad (1.5.3)$$

Ahhoz, hogy megállapítsuk az entrópia alacsony hőmérsékletű viselkedését, fejezzük ki az entrópiát a szabadenergia definíció egyenletéből:

$$S = \frac{U - A}{T}. \quad (1.5.4)$$

Az abszolút zérus környezetében a fenti tört számlálója és nevezője egyaránt zérushoz tart, ezért az entrópia  $T \rightarrow 0$  értékének meghatározása érdekében a l'Hospital -szabályt kell alkalmaznunk.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V - \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V. \quad (1.5.5)$$

Mivel a belső energia és a szabadenergia érintője alacsony hőmérsékleten megegyezik egymással, ebből következik, hogy **tiszta kristályos anyagok entrópiája nulla az abszolút zérus ponton<sup>1</sup>**:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0. \quad (1.5.6)$$

Ez a **termodinamika harmadik főtétele**, amelyet Nernst kísérleti úton, Planck pedig az entrópia statisztikus értelmezése alapján fogalmazott meg. A termodinamika III. főtételenek statisztikus termodinamikai megközelítésével a 2.4 fejezetben foglalkozunk.

A harmadik főtétele további kikötés nélküli alkalmazása csak akkor lehetséges, ha a homogén egykomponesű rendszer anyagi, termikus és mechanikai kölcsönhatásokon kívül másfajta kölcsönhatásban nem vesz részt. Amennyiben az anyagnak megnyilvánuló elektromos vagy mágneses tulajdonságai vannak, vagy más kölcsönhatások is szerephez jutnak, ekkor a III. főtétele érvényességét esetenként felül kell vizsgálni.

A harmadik főtétele lehetővé teszi **abszolút entrópia skála** bevezetését. Ugyanis  $T$  hőmérsékleten egy anyag entrópiáját az entrópia hőmérséklet függéséből, valamint a fázisátmenetekhez kapcsolódó konfigurációs entrópia változásból határozhatjuk meg. Állandó nyomást feltételezve:

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT + \Delta S_{\text{konfig}}, \quad (1.5.7)$$

ahol  $\Delta S_{\text{konfig}}$  a fázisátalakulás entrópiaváltozását jelöli. Az 1.5.7-es integrál meghatározását megnehezíti, hogy az integrálást a gyakorlati felhasználás hőmérsékletétől távol kell elkezdeni. Ennek kiküszöbölése érdekében vezették be az  $S^0$ -al jelölt **standard entrópiát**, amely magában foglalja standard állapotban, a  $T=298 \text{ K}$  hőmérsékletig tartó 1.5.7-es összefüggés szerinti összegzést.

---

<sup>1</sup> A harmadik főtétele statisztikus termodinamikai értelmezéséről a 2.2 fejezetben lesz szó.

A standard entrópia számértékéből következtetést vonhatunk le a molekula- vagy halmaz szerkezet bonyolultságára. Minél nagyobb  $S^0$ , annál bonyolultabb szerkezetű a molekula, vagy annál kevésbé rendezett a halmaz. Valamennyi anyag közül a gyémánthoz tartozik a legkisebb standard entrópia, jelezvén a gyémánt igen szabályos, rendezett szerkezetét. Ha a szénhidrogének standard entrópiáját vizsgáljuk, akkor ennek értéke az atomok számával együtt növekszik. A metánhoz 248,2 az etánhoz 336,1 a propánhoz pedig 419,4  $J/molK$  nagyságú standard entrópia tartozik. Gáz halmazállapotú anyagok standard entrópiája – rendezetlen szerkezet miatt - nagyobb, mint a folyadékoké, vagy szilárd testeké. A folyékony bróm standard entrópiája 152,2  $J/molK$ , míg a légnemű halmazállapothoz 245,5  $J/molK$ -es entrópia tartozik. Szilárd kristályos anyagok ionjainál a standard entrópiát az ionmozgékonyosság is meghatározza.. A mozgékonytságot a szomszédos rácspontokban lévő ellentétes töltésű ionok közötti Coulomb-féle vonzás erőssége szabja meg. Ha ez erős, akkor a mozgékonyosság kicsi, vele együtt a standard entrópia értéke is kicsi. A magnézium-oxidban a magnézium és az oxigén ionpár standard entrópiája 26,9  $J/molK$  (két töltésű ionok), míg a nátrim fluoridban (egy töltésű ionok), a nátrium és fluorid ionpárhoz 51, 5  $J/molK$  -os standard entrópia tartozik. Az ionok standard entrópiája oldatban az oldószermolekulákkal való keveredés miatt nagyobb. Például az ammonium nitrát oldása az ammonium- és nitrát ionok számára 108,7  $J/molK$  standard entrópia növekedést jelent.

Néhány anyag standard entrópiája az 1.4 táblázatban látható. A táblázat adataiból kiderül, hogy minél összetettebb egy molekula, annál nagyobb a standard entrópiája. Az is látszik, hogy a gáz halmazállapothoz a nagyobb standard entrópia tartozik, mint a folyadék és a szilárd halmazállapothoz. Mindezek az adatok alátámasztják az entrópia és a molekuláris szintű rendezettség kapcsolatára vonatkozó, a 2.4.1 fejezetben bővebben tárgyalt ismereteinket.

**1.4 Táblázat:** Néhány anyag standard entrópiája 298 K hőmérsékleten  $J/molK$  egységben

szilárd anyagok	folyadékok	gázok
C gyémánt 2,4	$C_6H_6$ 173,3	$C_6H_6$ 269,3
C grafit 5,7	$H_2O$ 69,9	$H_2O$ 188,8

A standard entrópiák és a hőkapacitások ismeretében tetszőleges hőmérséklethez tartozó entrópia kiszámítható:

$$S(T) = S^0(T^0) + \int_{T^0}^T \frac{C_P}{T} dT + \Delta S_{konfig}, \quad (1.5.8)$$

ahol  $S^0$  a  $T^0$  hőmérséklethez tartozó standard entrópiát jelöli.

A termodinamika harmadik főtételenek van még egy igen fontos következménye: a **hőkapacitás is zérussá válik az abszolút zérusponton**. Ha megnézzük az alábbi integrált

$$S(T \rightarrow 0) = \lim_{T \rightarrow 0} \int_0^T \frac{C_P}{T} dT = 0, \quad (1.5.9)$$

levonhatjuk azt a következtetést, hogy ez a feltétel csak akkor teljesülhet, ha  $T \rightarrow 0$  mellett  $C_p$  is zérushoz tart. Ellenkező esetben ugyanis az integrál végtelenné válna. A  $C_p \rightarrow 0$  feltétel más szavakkal azt jelenti, hogy az abszolút zérus pont tetszőlegesen megközelíthető, de soha el nem érhető.

Az entrópia statisztikus értelmezéséről, valamint az un. reziduális entrópiáról a 2.2 fejezetben lesz bővebben szó.



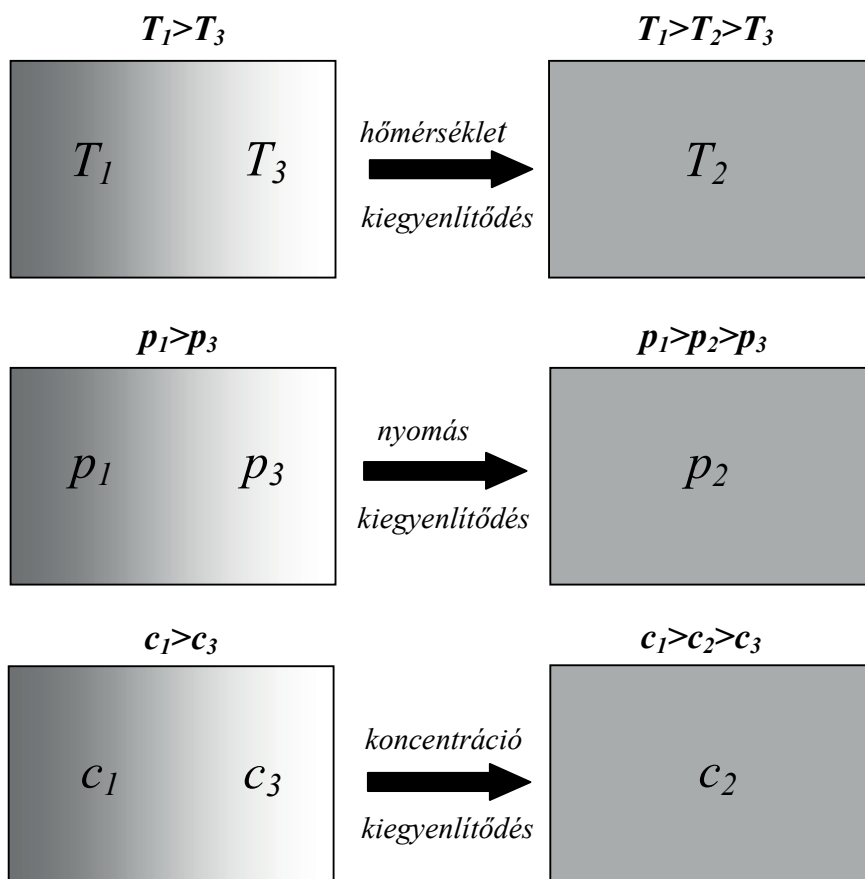
***Hermann von Helmholtz (1821-1894) német természettudós***

*Pályáját katonaorvosként kezdte. Első tudományos munkáiban az ideginger haladási sebességét vizsgálta és a fiziológia területére eső kutatásokat végzett. 1871-től a berlini egyetem professzora. Munkássága a fizika csaknem minden területére kiterjedt. Az energiamegmaradás tételét ő fogalmazta meg a mai tudományos felfogásunkhoz legközelebb álló formában. Hidrodinamikában megalkotja a ma már róla elnevezett örvényelméletet. A XIX. század második felében Helmholtz kimagasló szerepet játszott a német felsőoktatás és tudományos élet szervezésében.*



## 1.6 ÖNKÉNT LEJÁTSZÓDÓ FOLYAMATOK TERMODINAMIKAI JELLEMZÉSE: A FOLYAMAT IRÁNYA ÉS AZ EGYENSÚLY JELLEMZÉSE

A rendszer környezetének megváltozása egyaránt maga után vonhatja a moláris belső energia csökkenését vagy növekedését. Például ha metán vizes oldatát benzollal próbáljuk összekeverni, akkor a metán a vizes fázisból a benzolba oldódik át. Ennek a folyamatnak a belső energia változása 1 *mól* metánra vonatkoztatva  $\Delta U_m = +11,7 \text{ KJ/mol}$ . Érdekes, hogy ez a folyamat önként játszódik le, annak ellenére, hogy a belső energia növekszik.



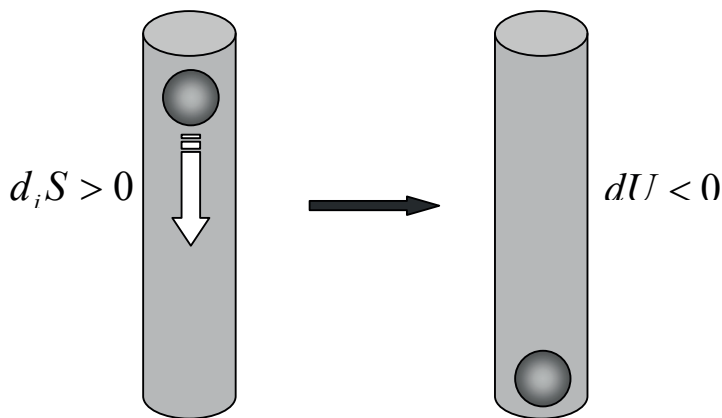
**1.6.1 ábra:** Elszigetelt rendszerben ( $\Delta U = 0$ ) önként végbemenő folyamatok.

Egy másik példa a jég olvadása. 0 °C hőmérséklet közelében a víz belső energiája nagyobb, mint a jégé, ennek ellenére az 1 °C-os hőmérsékletű jég légköri nyomáson spontán megolvad. Az olvadást  $\Delta U_m = +4,2 \text{ kJ/mol}$  belsőenergia növekedés kíséri. Számos olyan önként végbemenő kémiai és fizikai folyamatot ismerünk, amelyek nem járnak együtt a belső energia csökkenésével. Ebből levonhatjuk azt a következtetést, hogy a - mechanikával ellentétben – **a fizikai kémiai folyamatok spontán lejátszódásának nem szükséges feltétele a belső energia minimumra való törekvése**. A körülményektől függ, hogy melyik energiafüggvény ( $H, A, G$ ) minimuma jelzi a termodinamikai egyensúlyt.

Az 1.6.1. ábrán foglaljuk össze a leggyakrabban előforduló, a belső energia csökkenése nélkül is, önként lejátszódó folyamatok típusait. Ezek közé tartoznak a termikus, mechanikai és koncentrációs kiegyenlítődési folyamatok, valamint az olvadás és a párolgás. Ezek egyikét sem lehet értelmezni a belső energia csökkenésével, következésképpen a termodinamika első főtételevel.

Az 1.3 fejezetben már beláttuk, hogy elszigetelt rendszerben a hőmérséklet és a nyomás kiegyenlítődése során az entrópia növekszik. A továbbiakban vizsgálatainkat kiterjesztjük a környezetével mechanikai és termikus kapcsolatban álló termodinamikai testekre. Már tudjuk azt, hogy adott környezeti kölcsönhatás esetén melyik karakterisztikus függvénnyel írhatjuk le a termodinamikai rendszer viselkedését. Vizsgáljuk meg azt, hogy a termodinamikai egyensúly hogyan jellemezhető ezen függvények segítségével. A termodinamikai egyensúly megfogalmazásához nem szükséges eleve kikötnünk azt, hogy a megfelelő intenzív állapotjelzők  $(p, T, \mu_i)$  a rendszer minden pontjában azonos értékűek legyenek. Tömörebben is fogalmazhatunk! Azt mondhatjuk, hogy adott feltételek mellett az egyik karakterisztikus termodinamikai függvénynek  $(U, S, H, A, G)$  szélsőértéke van. Az 1.3 fejezetben már beláttuk, hogy elszigetelt rendszerben a termodinamikai egyensúly feltételét az entrópia függvény maximuma jelenti. Az entrópia maximum létezésének szükséges feltétele a jellemző intenzív mennyiségek homogén eloszlása.

A szélsőérték matematikai fogalom ezért kiindulhatunk abból a tételből, hogy bármelyik extenzív termodinamikai függvény  $(U, S, H, A, G)$  szélsőértékkel rendelkezik, ha a független változóként szereplő extenzív vagy intenzív mennyiségeknek az egész rendszerre vonatkozó értékét rögzítjük. Az extenzív mennyiségek állandóságát megfelelő szigetelővel, az intenzíveket pedig "végtelen nagy kiterjedésű tartállyal" fennálló kölcsönhatás által biztosíthatjuk. Például a hőmérséklet állandóságát termosztáttal, a nyomását meg manosztáttal biztosíthatjuk.



**1.6.2 ábra:** Zárt rendszerben szabadon eső golyó mozgása során a belső energia csökken

Az extenzív mennyiségekre vonatkozó szigetelés néhány esetben csak jelképesen értendő. Ez könnyen megvalósítható az energiánál, az anyagmennyiségnél és a térfogatnál, de például az entrópia állandó értéken történő tartása ("szigetelése"), csak úgy valósítható meg, hogy a folyamat során szükségszerűen termelődő entrópiát a rendszerből elvezetjük.

A továbbiakban vizsgáljuk meg a többi termodinamikai függvény szélsőérték tulajdonságát. Kezdjük az  $U(S, V, n)$  belső energiával. Ennek a fentiek szerint akkor lehet szélsőértéke, ha

az egész rendszerre nézve  $S$ ,  $V$  és  $n$  állandó. Most erre mutatunk be néhány egyszerű példát. Vizsgáljuk meg egy tetszőleges folyadékban szabadon eső golyó energiamérlegét (1.6.2 ábra). Legyen ez a rendszer zárt. Ekkor a belső energia megváltozására írhatjuk, hogy

$$dU = Td_e S - pdV. \quad (1.6.1)$$

Az 1.3.1-es fejezet alapján írhatjuk, hogy  $dQ = Td_e S$ , ahol  $d_e S$  az entrópia termikus kölcsönhatással kapcsolatos része. Az entrópia irreverzibilis változásokkal (ebben az esetben a sűrűdással) kapcsolatos részét jelöljük  $d_i S$ -el. A teljes entrópiaváltozás az (1.3.14)-es összefüggés alapján:  $dS = d_e S + d_i S$ . Ennek figyelembe vételével írjuk át az (1.6.1)-es egyenletet:

$$dU = TdS - pdV - Td_i S. \quad (1.6.2)$$

Az entrópia állandó értéken tartása azt jelenti, hogy az energia disszipáció (sűrűdés) következtében keletkező hő (irreverzibilis entrópiát) az állandó hőmérséklet biztosításával a rendszerből elvezetjük. Az  $S=\text{áll.}$  és  $V=\text{áll.}$  feltétel következtében az (1.6.2)-es összefüggés az alábbira módosul:

$$dU = -Td_i S \leq 0. \quad (1.6.3)$$

Mivel az irreverzibilis változásokkal kapcsolatos entrópia mindig pozitív  $d_i S > 0$ , ebből következik, hogy a golyó izoterm körülmények közötti esése a belső energia csökkenésével jár  $dU < 0$ . **Egyensúlyban zárt rendszerhez minimális belső energia tartozik.**

Következzen a  $H(S, p, n)$  entalpia függvény. Ennek akkor lehet szélsőértéke, ha az egész rendszerre nézve  $S$ ,  $p$  és  $n$  állandó. Példaként vizsgáljunk meg a következő gázreakciót:



Tételezzük fel, hogy a reakcióban résztvevő anyagok tökéletes gázként viselkednek. Az (1.3.33)-as egyenlet mutatja azt, hogy a tökéletes gáz moláris entrópiája a hőmérséklettől és a térfogattól függ. Ebben a kémiai reakcióban a molekulák száma nem változik, így ha az állandó térfogatú rendszerben a hőmérsékletet nem változik, akkor a nyomás állandósága mellett a rendszer entrópiája is állandó marad. A hőmérséklet állandó értéken tartása azt jelenti, hogy az exoterm reakcióban a keletkező reakcióhőt a rendszerből a környezetbe vezetjük. Mindezek azt jelentik, hogy biztosított a  $H$  entalpia függvény  $S$ ,  $p$  és  $n$  természetes változóinak a teljes rendszerre vonatkozó állandósága. Zárt rendszerben az állandó nyomású folyamatok leírására az entalpia függvényt használjuk. Ennek megváltozása a reakcióhőt adja meg:

$$dH_{p,n} = dQ = Td_e S. \quad (1.6.5)$$

A teljes entrópiaváltozás az (1.3.14)-es összefüggés alapján:  $dS = d_e S + d_i S$ . Ennek figyelembe vételével átírhatjuk az (1.6.5)-ös egyenletet:

$$dH_{p,n} = -Td_iS \leq 0 \quad (1.6.6)$$

A fentiekből következik, hogy **állandó nyomáson lejátszódó folyamatoknál, ha az entrópia állandósága biztosított, akkor a folyamatok az entalpia csökkenés irányába mennek végbe. Az egyensúlyi állapotban az entalpia függvénynek minimuma van.** Másfajta kémiai reakcióknál a  $p = \text{áll.}$  és  $S = \text{áll.}$  feltétel biztosítása csak bonyolult módon, a rendszer térfogatának és hőmérsékletének egyidejű változtatásával oldható meg.

Most vizsgáljuk az  $A(T, V, n)$  szabadenergiát. Ennek megváltozása állandó hőmérsékleten a  $dn = 0$  feltétel mellett:

$$dA_{T,n} = -pdV. \quad (1.6.7)$$

Vizsgáljuk meg két állandó hőmérsékletű termodinamikai test mechanikai kölcsönhatását állandó össztérfogat mellett. A teljes termodinamikai rendszer szabadenergia-változása a kölcsönható testek szabadenergia-változásainak összegeként adható meg:

$$dA = dA_1 + dA_2, \quad (1.6.8)$$

ahol az 1-es és a 2-es index a két kölcsönható rendszerre utal. Ha az 1-es rendszer nyomása  $p_1$ , a 2-esé pedig  $p_2$ , akkor (1.6.7) alapján:

$$dA = -p_1dV_1 - p_2dV_2. \quad (1.6.9)$$

Mivel a teljes rendszer térfogata állandó  $d(V_1 + V_2) = 0$ , ebből következik, hogy  $dV_1 = -dV_2$ , és

$$dA_T = (p_1 - p_2)dV_2. \quad (1.6.10)$$

A következő lehetőségeket különböztethetjük meg:

$$\begin{array}{llll} \text{ha} & p_1 - p_2 > 0, & \text{akkor} & dV_2 < 0 \quad \text{és így,} \quad dA_{T,n} < 0, \\ \text{ha} & p_1 - p_2 < 0, & \text{akkor} & dV_2 > 0 \quad \text{és így,} \quad dA_{T,n} < 0, \\ \text{ha} & p_1 - p_2 = 0, & \text{akkor} & dV_2 = 0 \quad \text{és így,} \quad dA_{T,n} = 0. \end{array}$$

A fentiek alapján belátható, hogy **állandó hőmérsékletű nyomás-kiegyenlítődési folyamat a szabadenergia csökkenésével jár együtt. Termodinamikai egyensúlyban a szabadenergiának minimuma van**  $dA_{T,n} = 0$ .

A következő példánk a környezetével termikus és mechanikai kölcsönhatásban álló rendszerre vonatkozik. Az állandó hőmérsékleten és nyomáson lejátszódó folyamatok jellemzésére a  $G(T, p, n)$  szabadentalpia függvényt használjuk. Ennek megváltozása

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (1.6.11)$$

Vizsgáljuk meg két eltérő nyomású, azonos minőségű tökéletes gázt tartalmazó állandó térfogatú térrész ( $V_1 = \text{áll}$ ,  $V_2 = \text{áll}$ ) kölcsönhatását követő nyomáskiegyenlítődési folyamatot. A rendszer teljes szabadentalpia változása a két kölcsönható térrész szabadentalpia változásának összege

$$dG_{T,p} = dG_1 + dG_2 = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2. \quad (1.6.12)$$

Ha a rendszer zárt  $d(n_1 + n_2) = 0$ , akkor  $dn_1 = -dn_2$ , ezért

$$dG_{T,p} = (\mu_1 - \mu_2) dn_1, \quad (1.6.13)$$

ahol,  $dn_1$  a tökéletes gáz mennyiségének változását jelöli az 1-es térfélben. Izoterm körülmények között  $dn_1$  a gáztörvény segítségével kifejezhető a nyomással:

$$dn_1 = \frac{V_1}{RT} dp_1. \quad (1.6.14)$$

Felhasználva a tökéletes gázok moláris szabadentalpiájára vonatkozó (1.4.44)-es összefüggést azt kapjuk, hogy

$$\mu_1 - \mu_2 = RT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (1.6.15)$$

és

$$dG_{T,p} = RT \ln \frac{p_1}{p_2} \cdot \frac{V_1}{RT} dp_1. \quad (1.6.16)$$

A fenti egyenlethől kiolvasható, hogy

ha  $p_1 > p_2$ , akkor  $dp_1 < 0$  és így,  $dG_{T,p} < 0$ ,

ha  $p_1 < p_2$ , akkor  $dp_1 > 0$  és így,  $dG_{T,p} < 0$ ,

ha  $p_1 = p_2$ , akkor  $dp_1 = 0$  és így,  $dG_{T,p} = 0$ .

A fentiekből következik, hogy **állandó hőmérsékleten és nyomáson önként lejátszódó folyamatok során a rendszer szabadentalpiája csökken. A termodinamikai egyensúlyt a szabadentalpia minimuma jellemzi**  $dG_{T,p} = 0$ .

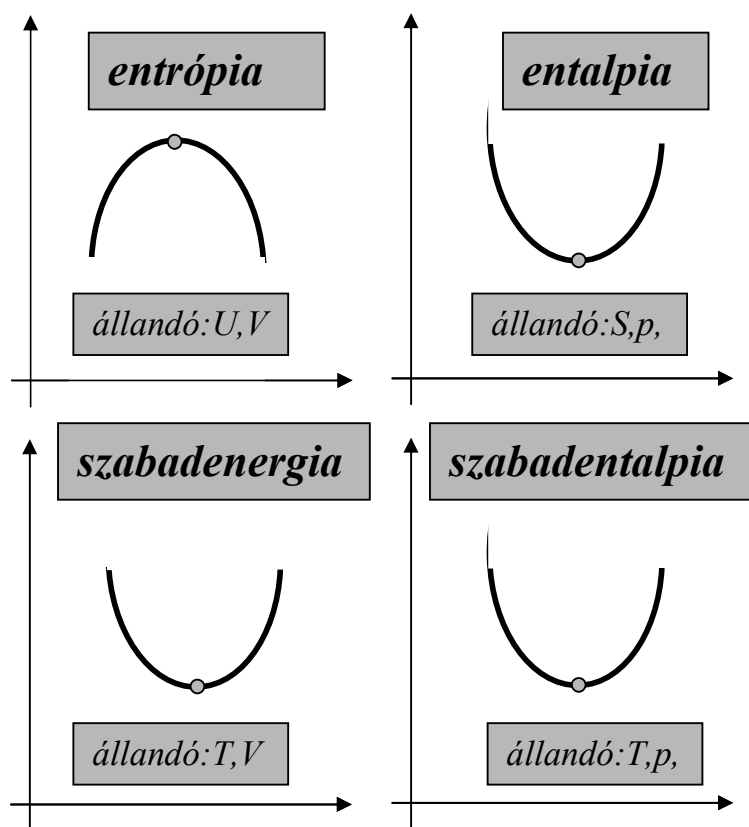
Az 1.6.2-es ábrán, valamint az 1.5 táblázatban foglaljuk össze a legfontosabb karakterisztikus függvényekre vonatkozó szélsőérték tulajdonságokat. Megadjuk továbbá azt is, hogy az adott karakterisztikus függvény milyen környezeti kölcsönhatás és milyen, az egész rendszerre vonatkozó mennyiség értékének állandósága mellett használható. Ez utóbbit a "szigetelés" rovatba írjuk. A táblázatban látható  $\Delta$  az egyensúlyi-, és a kezdeti állapothoz tartozó értékek különbségére utal.

Összefoglalásként megállapíthatjuk azt, hogy az önként lejátszódó folyamatok végbemenetelének és egyensúlyának termodinamikai feltételeit - a környezeti hatásoktól függően - más és más mennyiségekkel jellemezhetjük.

**1.5 Táblázat:** A termodinamikai egyensúlyhoz tartozó szélsőértékek. A szigetelés az extenzív mennyiségekre vonatkozik.

<i>karakterisztikus függvény</i>	<i>környezeti kölcsönhatás</i>	<i>"szigetelés"</i>	<i>az egyensúlyhoz tartozó szélsőérték</i>	<i>önként lejátszódó folyamat során</i>
$S(U, V, n)$	elszigetelt	$U, V, n$	maximum	$\Delta S > 0$
$U(S, V, n)$	-	$S, V, n$	minimum	$\Delta U < 0$
$H(S, p, n)$	mechanikai	$S, -, n$	minimum	$\Delta H < 0$
$A(T, V, n)$	termikus	$-, V, n$	minimum	$\Delta A < 0$
$G(T, p, n)$	mechanikai és termikus	$-, -, n$	minimum	$\Delta G < 0$

Elszigetelt rendszer esetén megfogalmazhatjuk az entrópia-, más esetekben pedig a megfelelő termodinamikai potenciálfüggvények változásával. Megállapítottuk az is, **hogy az egyensúlyi állapothoz mindig szélsőérték tartozik**, de a későbbiek során látni fogjuk, hogy **nem minden szélsőértékhez tartozik egyensúlyi állapot**.

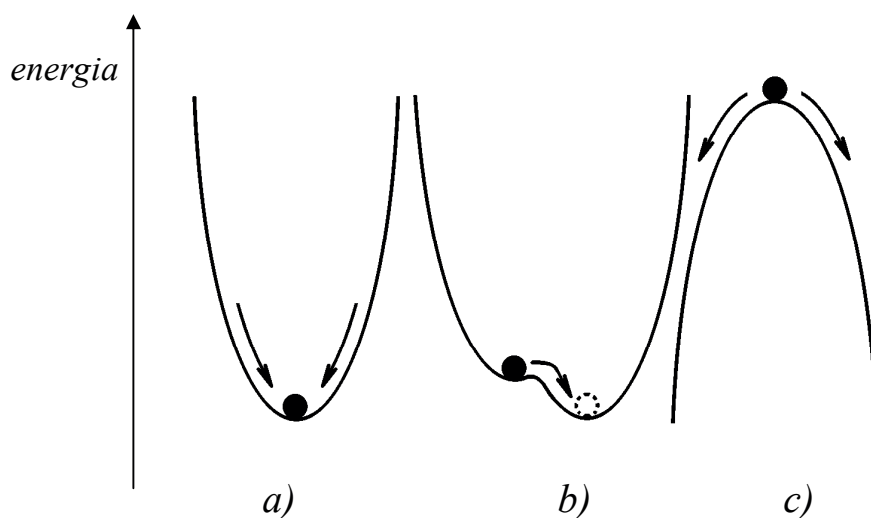


**1.6.2 ábra:** A termodinamikai egyensúly feltételei

### 1.6.1 A termodinamikai egyensúly stabilitása

Az előző fejezetben beláttuk, hogy a termodinamika karakterisztikus függvényei milyen fontos szerepet játszanak a termodinamikai egyensúly leírásában.

Az 1.6.3-as ábrán egy tetszőleges termodinamikai potenciálfüggvény változása látható egy tetszőlegesen kiválasztott állapotjelző ( $x$ ) függvényében. A függvényekhez többféle szélsőérték is tartozhat. Ha nem az entrópia függvényről beszélünk, akkor az a.) ábra felel meg a stabilis egyensúlynak, mert tetszőleges nagyságú  $\Delta x$  változás hatására a rendszer visszaáll az eredeti egyensúlyi állapotába.



**1.6.3 ábra:** Az egyensúly típusai. a.) stabil, b.) metastabil, c.) labilis

A b.) ábrán látható esetben kis  $\Delta x$  változás után a potenciál ismét csökken és visszaáll az eredeti egyensúlyi állapot. Nagyobb  $\Delta x$  esetén azonban a rendszer új egyensúlyi állapotba kerül. A ●-al jelzett állapot az igazán stabilis, ehhez képest a ○-al jelzett állapot az csak ún. **metastabil** egyensúly. Megjegyezzük, hogy egyes metastabilis állapotok is bizonyos körülmények között igen hosszú ideig fennmaradhatnak.

A **labilis** állapotok jellemzője, hogy már kis  $\Delta x$  változás is teljesen új egyensúlyi állapotba viszi a rendszert (c. ábra). A labilis állapotok megjelenésével és eltűnésével járó átalakulásokat **fázisátmeneteknek** nevezzük.

Tegyük fel, hogy a vizsgált rendszerünk valamilyen hatás miatt kimozdul az egyensúlyi állapotból. A egyensúlyi állapottól történő véletlenszerű elmozdulást **fluktuációnak** nevezzük. A továbbiakban arra a kérdésre keressük a választ, hogy mi történik a fluktuációt követően. Vajon visszaáll-e az eredeti egyensúlyi állapot, vagy valami egészen más történik. Erre a kérdésre a választ a termodinamika karakterisztikus függvényeinek tulajdonságaiból olvashatjuk ki.

Vizsgáljuk meg, milyen megszorítást jelent az egyes fizikai mennyiségekre nézve az, hogy a karakterisztikus függvényeknek, az entrópiát kivéve, minimuma van az egyensúlyi állapotban. A szélsőérték jellegét (minimum vagy maximum voltát) a kérdéses függvény második deriváltjának (görbületnek) az előjele adja meg. Ha ez pozitív, akkor a függvény a 1.6.3 a ábrához hasonlóan konvex ha negatív, mint pl. a 1.6.3 c ábrán akkor pedig konkáv. A továbbiakban vizsgáljunk meg három különféle példát.

Kezdjük a hőhatással. Környezetével mechanikai kölcsönhatásban lévő test esetén az egyensúly feltétele az entalpia minimuma. Állandó részecskeszám és nyomás esetén az entalpia a hőközléssel kapcsolatos változója az entrópia. Mivel az egyensúlyi állapot közelében vagyunk, az új állapot  $H_p$  entalpiája megadható az egyensúlyi állapothoz tartozó  $H_{p,e}$  entalpia környezetében sorbaféjtéssel:

$$H_p = H_{p,e} + \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p,e} \Delta_f S + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_{p,e} \Delta_f S^2 + \dots, \quad (1.6.17)$$

ahol  $\Delta_f S$  az entrópia egyensúlyi értékétől való eltérését (fluktuációját) jelzi.

Annak a feltétele, hogy az entalpia minimális értéket vegyen fel, vagy más szavakkal az entalpia-függvény konvex legyen az egyensúlyi állapot közelében az, hogy (1.6.15)-ben a második derivált értéke pozitív legyen, azaz teljesüljön az alábbi egyenlőtlenség:

$$\left( \frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_{p,e} = \frac{\partial}{\partial S} \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p,e} > 0. \quad (1.6.18)$$

Ennek a második derivátnak igen szemléletes jelentése van, ugyanis (1.4.17) szerint:

$$\left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p,e} = T. \quad (1.6.19)$$

Ebből következik, hogy stabil termodinamikai egyensúlyi állapothoz az alábbi feltétel tartozik:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_{p,e} > 0. \quad (1.6.20)$$

Ezt a feltételt másképpen is megfogalmazhatjuk. Az állandó nyomáshoz tartozó hőkapacitás ugyanis

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,e}. \quad (1.6.21)$$

(1.6.19) és (1.6.21) összevetéséből adódik, hogy a pozitív görbület, vagyis a stabil egyensúly feltételét a következő egyenlőtlenség teljesülése jelenti:

$$\left( \frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_{p,e} = \frac{T}{C_p} > 0. \quad (1.6.22)$$

Tekintettel arra, hogy  $T$  mindig pozitív, stabil rendszernél a hőkapacitás csak pozitív értékű ( $C_p > 0$ ) lehet. Ez azt jelenti, hogy hőközlés hatására hőmérsékletnek növekedni kell. Ez a megállapítás első hallásra triviálisnak tűnik. Van azonban számtalan olyan jelenség, amelynél hőhatáskor nem változik a hőmérséklet. Például amikor a jég megolvad! A jég kristályrácsának megbontásához energiát (hőt) kell befektetnünk, eközben a hőmérséklet nem

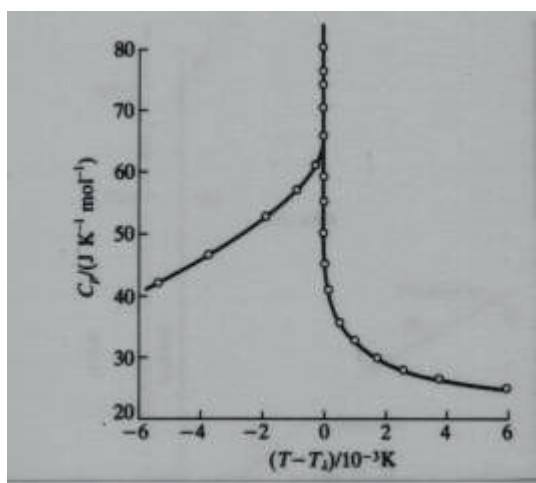


változik. Mindaddig, amíg az összes jég vízzé nem válik, a hőmérséklet  $0\text{C}^\circ$  marad. Ha mechanikusan vesszük a hőkapacitás definícióját, akkor arra a következtetésre juthatunk, hogy a  $0\text{C}^\circ$ -os jég hőkapacitása végtelen nagy, azaz az (1.6.22)-es egyenlőtlenség már nem teljesül. Mi történik? A  $0\text{C}^\circ$ -os jég elveszíti termodinamikai stabilitását, és egy új stabilabb fázissá, jelen esetben vízzé alakul át.

Az (1.6.22)-es egyenlőtlenségből kiolvasható, hogy a termodinamikai stabilitás megszűnése együtt jár a  $C_p$  hőkapacitás végtelen nagy mérvű növekedésével. Az instabilitás megjelenése ugyanis azt jelenti, hogy az (1.6.18)-as másodrendű derivált előjelet vált. Stabil rendszernél ez pozitív, az instabil állapotban pedig negatív. Az előjelváltás a zérus értéken keresztül történik. A második derivált, ami valójában  $\frac{T}{C_p}$ , csak úgy közeledhet nullához, ha a

hőkapacitás minden határon túl nő,  $C_p \rightarrow \infty$ .

Fázisátmenetekenél valóban megfigyelhető a fajhő végtelen nagy növekedése. Egy ilyen (másodrendű) fázisátalakulást mutat be az 1.6.4 ábra.



**1.6.4 ábra:** Másodrendű fázisátmenetek tipikus hőkapacitás - hőmérséklet görbéje  
A hélium folyékony – szuperfolyékony átmenete. [3]

A következő példánk izoterm mechanikai kölcsönhatásra vonatkozik. Ebben az esetben az egyensúly feltétele a szabadenergia minimuma. Állandó hőmérséklet és részecskeszám esetén a szabadenergia csak a térfogattól függ. Vizsgáljuk meg ismét az egyensúlyi állapot környezetét a szabadenergia függvény sorbfejtésével.

$$A_T = A_{T,e} + \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,e} \Delta_{fl} V + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 A}{\partial V^2} \right)_{T,e} \Delta_{fl} V^2 + \dots \quad (1.6.23)$$

$\Delta_{fl} V$  a térfogat egyensúlyi értékétől való eltérését (fluktuációját) jelzi. A minimumhely feltétele az, hogy a második derivált pozitív értékű legyen, azaz teljesüljön az alábbi egyenlőtlenség

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{T,e} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,e} > 0. \quad (1.6.24)$$

Ha  $n$  és  $T$  állandó, akkor (1.4.29) szerint:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p. \quad (1.6.25)$$

A (1.6.24)-es stabilitási feltétel tehát úgy is megfogalmazható, hogy:

$$\left(\frac{\partial(-p)}{\partial V}\right)_T > 0 \quad \text{vagy} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0. \quad (1.6.26)$$

Az (1.4)-es egyenlet segítségével kifejezhetjük a fenti egyenlőtlenséget a  $\kappa_T$  izoterm kompresszibilitás segítségével. A szabadenergiának csak akkor lehet minimuma, ha teljesül az alábbi egyenlőtlenség:

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{T,e} = \left(\frac{\partial(-p)}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{\kappa_T V} > 0 \quad (1.6.27)$$

A fentiek azt jelentik, hogy stabil termodinamikai rendszernél izoterm körülmények között a térfogat növelése a nyomás csökkenését kell hogy előidézzé. Ez a megállapítás is természetesnek tűnik, de ugyancsak van olyan eset amikor ez nem teljesül. Gondoljunk például arra, amikor a 100 °C-os víz, gőzzé alakul. Mindaddig, amíg víz is van jelen a gőz mellett, a párolgás miatti térfogat növekedés nem jár együtt a nyomás csökkenésével. A nyomás eközben állandó értéken (a külső légköri nyomásnak megfelelő értéken) marad. Ha az izoterm kompresszibilitás (1.1.6)-os definícióját a 100 °C-os vízre alkalmazzuk, akkor megállapíthatjuk, hogy a kompresszibilitás végtelen nagyra válik, azaz nem teljesül a (1.6.25)-ös összefüggés. A 100 °C-os víz elveszíti termodinamikai stabilitását és egy stabilabb fázissá, vízőzzé alakul.

A (1.6.27)-es összefüggésből kiolvasható, hogy a termodinamikai stabilitás megszűnése együtt jár a  $\kappa_T$  izoterm kompresszibilitás végtelen nagyra válásával. A termodinamikai instabilitás megjelenése ugyanis azt jelenti, hogy a (1.6.24)-es másodrendű derivált előjelet vált. Az előjel váltás, a zérus értéken keresztül történik. A második derivált, ami valójában  $1/\kappa_T$ -vel arányos, csak úgy közeledhet nullához, ha a kompresszibilitás minden határon túl nő,  $\kappa_T \rightarrow \infty$ .

Az eddigi példáknál csak egykomponensű rendszerekkel foglalkoztunk. Most vizsgáljuk meg kétkomponensű rendszerek termodinamikai stabilitásának feltételét állandó nyomáson és hőmérsékleten. Az egyensúly a feltételét a szabadentalpia minimuma jelenti. Tegyük fel, hogy az egyensúlyi összetételt  $\Delta n_1$  mennyiségű 1-es komponens hozzáadásával "megzavarjuk", míg a 2-es komponens mennyiségét nem változtatjuk meg. A kétkomponensű rendszer szabadentalpiája az egyensúlyi állapot közelében a következőképpen írható:

$$G_{T,p} = G_e + \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{e,n_2} \Delta_{fl} n_1 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial n_1^2} \right)_{e,n_2} (\Delta_{fl} n_1)^2 + \dots \quad (1.6.28)$$

$\Delta_{fl} n$  az anyagmennyiség egyensúlyi értékétől való eltérését (fluktuációját) jelzi.

A rendszer stabilis, ha a szabadentalpiának minimuma van az egyensúlyi összetételnél, azaz, ha teljesül a következő egyenlőtlenség:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial n_1^2} = \frac{\partial}{\partial n_1} \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} > 0. \quad (1.6.29)$$

Vegyük észre, hogy a fenti egyenlőtlenséget kifejezhetjük az alábbi kémiai potenciál segítségével.

$$\mu_1 = \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2}. \quad (1.6.30)$$

Az (1.6.29)-el megadott stabilitási feltételt tehát úgy is érthetjük, hogy

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} > 0. \quad (1.6.31)$$

A kémiai potenciált általában koncentrációkkal fejezzük ki, ezért célszerű a fenti egyenlőtlenséget más alakban, pl. valamelyik komponens móltörtjének segítségével kifejezni. Mivel  $n_2 = \text{állandó}$ , ezért  $n_1$  növelésével az elegy a 2-es komponensre nézve biztosan hígul. A fenti egyenlőtlenség helyett tehát írhatjuk, hogy

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right) > 0 \quad \text{vagy} \quad \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} \right) < 0. \quad (1.6.32)$$

Hasonló módon fejezhetjük ki a stabilitási kritériumot a másik komponens kémiai potenciáljával:

$$\left( \frac{\partial \mu_2}{\partial x_1} \right) < 0 \quad \text{vagy} \quad \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right) > 0. \quad (1.6.33)$$

A fenti stabilitási kritériumok az elegyek és az oldatok tulajdonságainak vizsgálatánál fogjuk kihasználni.

### ***A tökéletes gáz termodinamikai stabilitása***

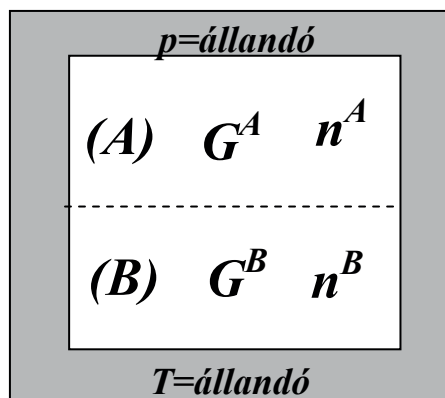
Tökéletes gáz 1 móljára felírjuk az (1.6.26)-os stabilitási feltételt.  $\left( \frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T = -\frac{RT}{V_m^2} < 0$ .

Mivel  $RT$  és  $V_m$  mindig pozitív, a fenti egyenlőtlenség mindig teljesül. Ebből pedig az következik, hogy a tökéletes gáz – a várakozásnak megfelelően – minden  $T > 0$  hőmérsékleten stabilis.

### 1.6.2 Fázisok közötti egyensúly termodinamikai feltétele

Eddigi tanulmányaink során a termodinamikai egyensúlyt egyfázisú rendszerekben vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy az egyensúlyt a környezeti hatásoknak megfelelően kiválasztott termodinamikai potenciálfüggvény szélsőértékével jellemezhetjük. A matematikai módszerekkel számítható szélsőérték megléte annak a jól ismert tapasztalatnak felel meg, hogy termodinamikai egyensúlyban a rendszert jellemző összes intenzív jellegű mennyiségnek homogén eloszlást kell mutatni, azaz értéküknek a rendszer minden pontjában azonosnak kell lenni.

A továbbiakban eltérő tulajdonságú fázisok közötti termodinamikai egyensúlyt vizsgáljuk. A mindennapi életben gyakran találkozunk fázisegyensúlyokkal.  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on a jég egyensúlyban van a vele azonos hőmérsékletű vízzel,  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on a víz a vízgőzzel, különböző kristálmódosulatok egymással, sorolhatnánk tovább a példákat. Vizsgáljuk meg a termodinamika eszközeivel az azonos komponensek eltérő fázisai közötti egyensúly feltételeit. Annyit már most is mondhatunk, ha a két fázis egyensúlyban van, akkor mindkét fázisban az intenzív állapotjelzőknek azonos és helyfüggetlen értéket kell mutatni. Tehát a hőmérsékletnek és a nyomásnak meg kell egyeznie.



**1.6.5 ábra:** Egykomponensű rendszer egyensúlya az  $A$  és  $B$  jelű fázisok között.

Tekintsünk egy kétfázisú egykomponensű rendszert. Az  $A$  jelű fázis tartalmazzon  $n_A$  mól anyagot, míg a  $B$  jelű  $n_B$  mólt. Mivel a rendszerünk állandó nyomású és állandó hőmérsékletű környezetben van, ezért termodinamikai jellemzéséhez a szabadentalpiát használjuk. A szabadentalpia extenzív mennyiség, ebből következik, hogy a teljes rendszer szabadentalpiája a két fázis szabadentalpiájának összege:

$$G = G^A + G^B. \quad (1.6.34)$$

Tegyük fel, hogy  $dn$  mennyiségű anyag átmegy az egyik fázisból a másikba. Ekkor a teljes rendszer szabadentalpiájának változása:

$$dG = dG^A + dG^B = \left( \frac{\partial G^A}{\partial n^A} \right)_{n_B} dn^A + \left( \frac{\partial G^B}{\partial n^B} \right)_{n_A} dn^B. \quad (1.6.35)$$

Mivel a rendszer zárt, ezért amennyivel csökken az egyik fázis mennyisége, annyival nő a másiké:  $dn^A = -dn^B$ .

$$dG = \left( \frac{\partial G^A}{\partial n^A} \right)_{n_B} dn^A - \left( \frac{\partial G^B}{\partial n^B} \right)_{n_A} dn^A = (G_m^A - G_m^B) dn^A. \quad (1.6.36)$$

Egykomponensű rendszernél a  $\left( \frac{\partial G^A}{\partial n^A} \right)_{n_B}$  derivált a moláris szabadentalpiával egyezik meg.

$$\left( \frac{\partial G^A}{\partial n^A} \right)_{n_B} = \left( \frac{\partial (n G_m^A)}{\partial n^B} \right)_{n_A} = G_m^A. \quad (1.6.37)$$

Az egyensúly feltétele, hogy a szabadentalpiának minimuma legyen, ami az alábbi feltétel teljesülését jelenti:

$$\frac{dG}{dn^A} = G_m^A - G_m^B = 0. \quad (1.6.38)$$

A fenti összefüggés alapján levonhatjuk azt a fontos következtetést, **hogy izoterm és izobár környezetben a fázisok egyensúlyának szükséges feltétele a moláris szabadentalpiák egyenlősége:**

$$G_m^A \equiv G_m^B. \quad (1.6.39)$$

Mivel a két fázisban eltérő a molekulák mozgási lehetősége, ezért moláris belső energiájuk, moláris entalpiájuk és moláris entrópiájuk is különböző ( $H_m^A \neq H_m^B$  és  $S_m^A \neq S_m^B$ ). A moláris szabadentalpiák egyenlősége tehát csak úgy állhat fenn, ha teljesül a  $\Delta G_m = G_m^A - G_m^B = 0$  feltétel, amit a szabadentalpia (1.4.10) definiáló egyenletét felhasználva így is írhatunk:

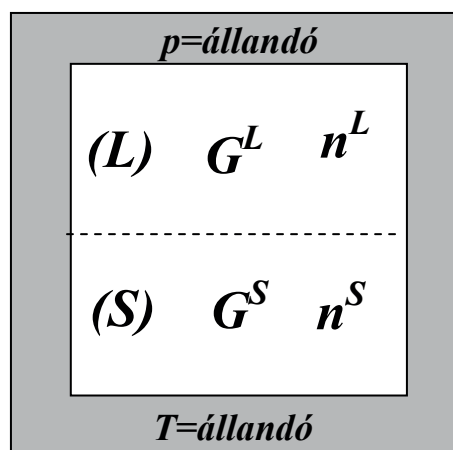
$$\Delta H_m = T_0 \Delta S_m \quad (1.6.40)$$

ahol  $T_0$  a fázisegyensúly hőmérsékletét,  $\Delta H_m$  a  $H_m^A - H_m^B$  és  $\Delta S_m$  a  $S_m^A - S_m^B$  különbségeket jelöli. A fenti egyenletből kiolvasható, ha két fázis egymással egyensúlyban van, akkor a fázisok közötti moláris entrópia különbséget a moláris entalpia, (ami a fázisátalakulás látens hője) és a fázisegyensúly hőmérsékletének hányadosa adja meg:

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_0}. \quad (1.6.41)$$

Mivel olvadás során a kristályrács felbontásához energiát kell befektetni  $\Delta H_m > 0$ , ebből következik, hogy az olvadék entrópiája mindig nagyobb, mint az ugyanolyan hőmérsékletű szilárd fázisé.

Most vizsgáljuk meg a többkomponensű rendszerek fázisegyensúlyait. A példa kedvéért tekintsünk egy olyan szilárd fázist amely egyensúlyban van saját telített oldatával. Jelölje **(S)** a szilárd fázist, **(L)** pedig az oldatot. Az oldószerhez tartozzon *l*-es index, az oldott anyaghoz *s*-es.



**1.6.6 ábra:** Kétkomponensű rendszer egyensúlya az **A** és **B** jelű fázisok között.

Az oldott anyag mind a két fázisban megtalálható, az oldószer azonban csak a folyadékfázisban van. A rendszer teljes szabadentalpiája:

$$G = G^L + G^S. \quad (1.6.42)$$

Tegyük fel, hogy  $dn_2$  mól szilárd anyag átmegy az oldatfázisba. Ekkor a szabadentalpia megváltozása:

$$dG = dG^L + dG^S = \left( \frac{\partial G^L}{\partial n_2} \right)_{n_1} dn_2 - \left( \frac{\partial G^S}{\partial n_2} \right)_{n_1} dn_2, \quad (1.6.43)$$

$dn_1$ -es tagot nem kell figyelembe venni, mivel az oldószer nem mehet át a szilárd fázisba.

A szilárd fázisú rész egykomponensű, tehát a fenti egyenlet jobb oldalának második parciális deriváltja a szilárd anyag moláris szabadentalpiájával egyenlő. A másik parciális derivált a kétkomponensű folyadékfázisra vonatkozik. Ebben az esetben ez már nem moláris szabadentalpia, hanem az oldott anyag  $\mu_2$ -vel jelölt kémiai potenciálja mivel állandó a nyomás és a hőmérséklet. A fentiekből következik, hogy a szabadentalpiának akkor van minimuma, ha teljesül az alábbi feltétel,

$$\frac{dG}{dn_2} = \left( \frac{\partial G^L}{\partial n_2} \right)_{n_1} - \left( \frac{\partial G^S}{\partial n_2} \right)_{n_1} = 0, \quad (1.6.44)$$

azaz az oldatfázisban az oldott anyag kémiai potenciáljának meg kell egyeznie a szilárd fázis moláris szabadentalpiájával:

$$\mu_2^L = G_m^S. \quad (1.6.45)$$

A fenti példához hasonlóan tárgyalhatnánk két egymással nem elegyedő folyadékban oldott anyag fázisok közötti megoszlását. Ebben az esetben is csak az oldott anyag változtathatja meg a helyét, mehet át az egyik folyadékból a másikba. Mivel itt mindkét fázis kétkomponensű, ezért az egyensúly feltételét a megoszló anyag kémiai potenciáljának segítségével fogalmazhatjuk meg:

$$\mu_2^A = \mu_2^B, \quad (1.6.46)$$

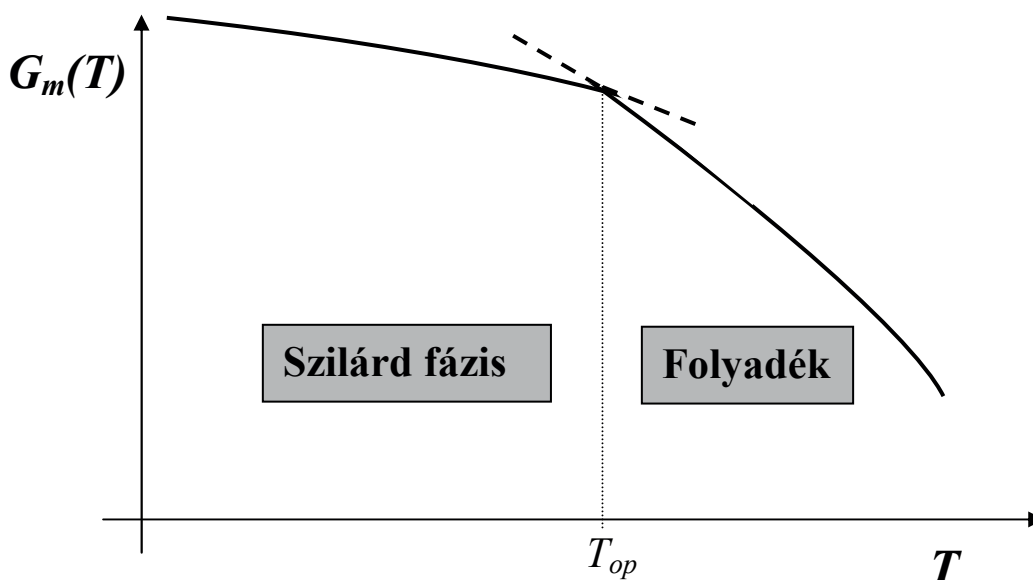
ahol  $A$  és  $B$  a két egymással egyensúlyban nemelegyedő folyadékra utal.

Mivel tiszta komponensek moláris szabadentalpiáját is gyakran nevezik kémiai potenciálnak, ezért megfogalmazhatjuk a fázis egyensúlyok létezésének feltételét a kémiai potenciálokkal is. Két vagy több fázis között akkor áll fenn termodinamikai egyensúly, ha az összes intenzív jellegű állapotváltozója a két fázisban megegyezik. Ez **izoterm-izobár feltételek között azt jelenti, hogy egy-egy komponens kémiai potenciálja valamennyi egyensúlyi fázisban azonos**. Megjegyezzük, ha a fázisok egyensúlyát más környezeti körülmények között vizsgáljuk, akkor is ugyanerre az eredményre jutunk.

### 1.6.3 Fázisátmenetek típusai

Fázisátalakulásnak nevezzük az adott kémiai összetételű makroszkopikus anyag minden olyan belső átalakulását, amelynek során a rendszer termodinamikailag stabil állapotát rögzítő állapothatározók ( $T$ ,  $p$  és  $V$ ) kis változásai a rendszer molekuláris szerkezetének gyökeres átrendezését idézik elő. A legismertebb fázisátmenetek a halmazállapot változások.

Az előző fejezetben beláttuk, hogy egykomponensű rendszerek fázisegyensúlyánál két fázis akkor van egyensúlyban, ha a moláris szabadentalpiájuk megegyezik. Ebből következik, hogy ha a hőközléssel (vagy más hatással) olyan változást idézünk elő, amelynek hatására az **anyag termodinamikai stabilitását elveszti és egy új fázis létrehozásával stabilizálódik**, akkor a szabadentalpia a hőmérséklet függvényében az átalakulási hőmérséklet környezetében szakadás nélkül, folytonosan kell hogy változzon. Mivel az eltérő szerkezetű fázisokhoz más és más moláris entrópia tartozik, ezért a szabadentalpia hőmérséklet függésének meredeksége (ami nem más, mint az entrópia negatívja) a fázisátalakulási pontnál törést szenved. Ezt szemlélteti az 1.6.7-es ábra szilárd anyag olvadása példáján.



**1.6.7 ábra:** A moláris szabadentalpia hőmérséklettől való függése olvadás példáján. A szaggatott vonal a metastabil (túlhűtött és túlhevített) állapotokat mutatja.

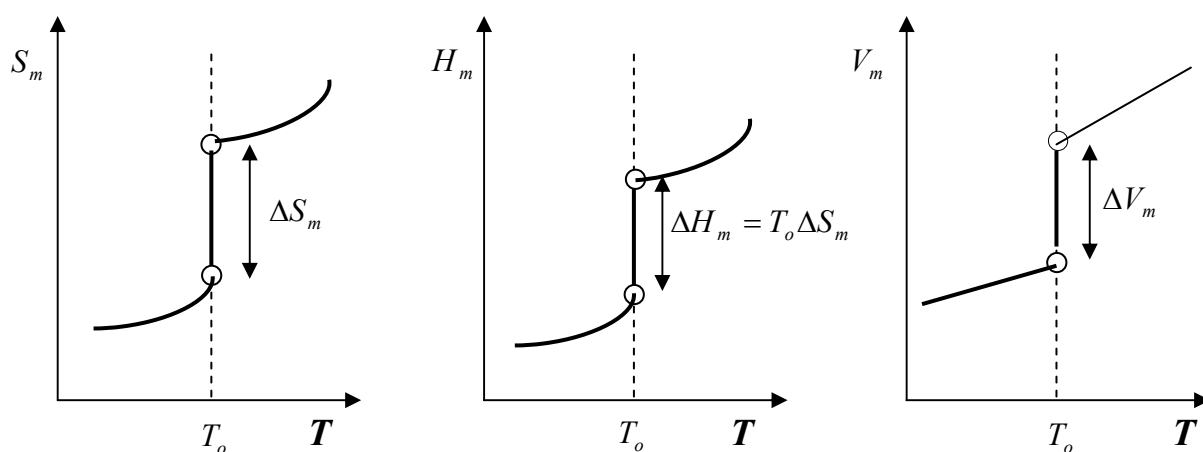
Az olyan fázisátalakulásokat, amelyeknél a közös egyensúlyi állapotban a moláris szabadentalpiák megegyeznek, de az első differenciálhányadosuk már különbözik egymástól **elsőrendű fázisátalakulásoknak nevezzük**. Ilyen fázisátmenet például az olvadás és a forrás. A moláris szabadentalpia első deriváltjainak, mint például a moláris entrópiának és a moláris térfogatnak szakadása van az átalakulási pontnál.

$$\Delta S_m = \left( \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial G_m^\beta}{\partial T} \right)_p \neq 0. \quad (1.6.47)$$



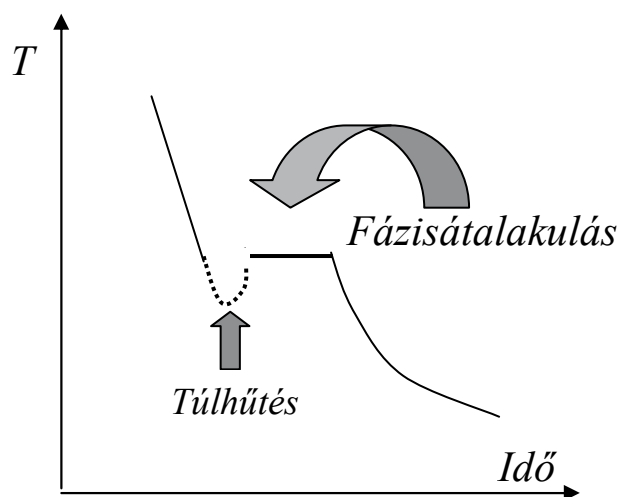
$$\Delta V_m = \left( \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial p} \right)_T - \left( \frac{\partial G_m^\beta}{\partial p} \right)_T \neq 0 \quad (1.6.48)$$

A hőmérsékletet növelve, mind a moláris entrópia, mind pedig a móltérfogat értéke növekszik. Az átalakulási ponthoz tartozó entrópiaváltozás az 1.6.40-es összefüggés szerint arányos az entalpiaváltozással. Az arányossági tényező az átalakulási hőmérséklet:  $\Delta H_m = T_0 \Delta S_m$ . Ez azt is jelenti, hogy az entalpia függvény is szakadást mutat a fázisátmenet  $T_0$  hőmérsékleténél. A  $\Delta H_m$  nagyságú entalpia változás megegyezik az átalakulás **látens hőjével**. Az elsőrendű fázisátmenete mutató anyagok tipikus jellegzetessége a látens hő.



**1.6.8 ábra:** A moláris entrópia, moláris entalpia és móltérfogat változása elsőrendű fázisátalakulásnál.

Az elsőrendű fázisátalakulások megfigyelésének egyik legegyszerűbb módját az ún. lehülési görbék szolgáltatják.



**1.6.9 ábra:** Lehülési görbe elsőrendű fázisátalakulást mutató tiszta anyagoknál

E módszer alapja az, hogy a felmelegített anyag hőmérsékletét mérjük a lehűlés folyamata során az idő függvényében. Kezdetben a hőmérséklet csökken, majd a fázisátmenet hőmérsékletét elérve először egy töréspont, majd pedig egy vízszintes szakasz jelenik meg a görbén. A vízszintes szakasz azt jelzi, hogy a hőmérséklet mindaddig állandó, amíg az anyag teljes mennyiségében át nem alakul az egyik fázisból a másikba. Igen gyakran megfigyelhető, hogy a vízszintes szakasz megjelenését megelőzi egy túlhűtési periódus, amelynek nagysága jelentősen függ a kísérleti körülményektől (pl. a hűtési sebességtől). Itt válik instabillá az anyag, majd a vízszintes szakasz elérésekor stabilizálódik. A teljes átalakulás után a hőmérséklet újra csökkenni kezd.

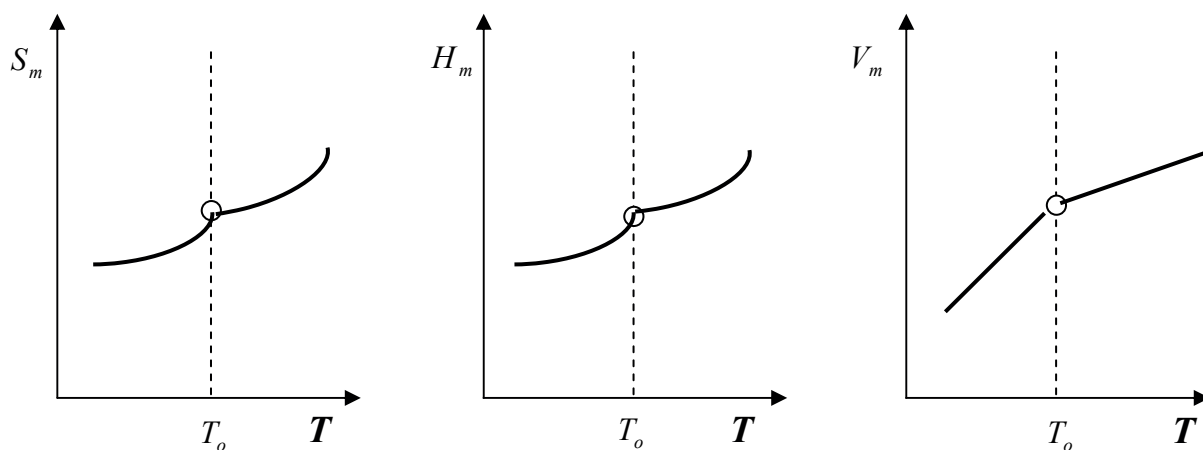
Az elsőrendű fázisátalakulásnál - a látens hő miatt - a hőkapacitás végtelen nagygyá válik, mivel a felvett vagy leadott hő nem a hőmérsékletváltozásra, hanem a szerkezeti átalakulásra fordítódik.

**Másodrendű**, vagy folytonos **fázisátalakulásokról** akkor beszélünk, amikor a szabadentalpia és első deriváltjai folytonosan, de a másodrendű deriváltjaik ugrásszerűen változnak. A szabadentalpia hőmérséklettől való függésben nincs törés, hanem inflexió van.

$$\Delta S_m = \left( \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial G_m^\beta}{\partial T} \right)_p = 0, \quad (1.6.49)$$

$$\Delta V_m = \left( \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial p} \right)_T - \left( \frac{\partial G_m^\beta}{\partial p} \right)_T = 0. \quad (1.6.50)$$

A másodrendű fázisátalakulásokat az jellemzi, hogy az átalakulási hőmérsékletnél sem az entrópia-, sem pedig az entalpia függvénynek nincs szakadása. Ennek következtében ezeket az átalakulásokat nem kíséri hőleadás, vagy hőelnyelés. A móltérfogatban sincs ugrásszerű változás.



**1.6.10 ábra:** : A moláris entrópia, moláris entalpia és moláris térfogat változása másodrendű fázisátalakulásnál

A másodrendű fázisátalakulás egykomponensű rendszereknél nem olyan gyakori jelenség, mint az elsőrendű. Másodrendű fázisátmenet a **ferromágneses – paramágneses** átmenet a vasnál és a nikkelnél, a **He I. – He II.** közötti folyékony – **superfolyékony** átmenet, valamint néhány ötvözet szerkezeti átalakulása. **A másodrendű fázisátalakulásokat általában nem tekintjük a Gibbs féle fázisszabály szerint fázisátalakulásnak.**

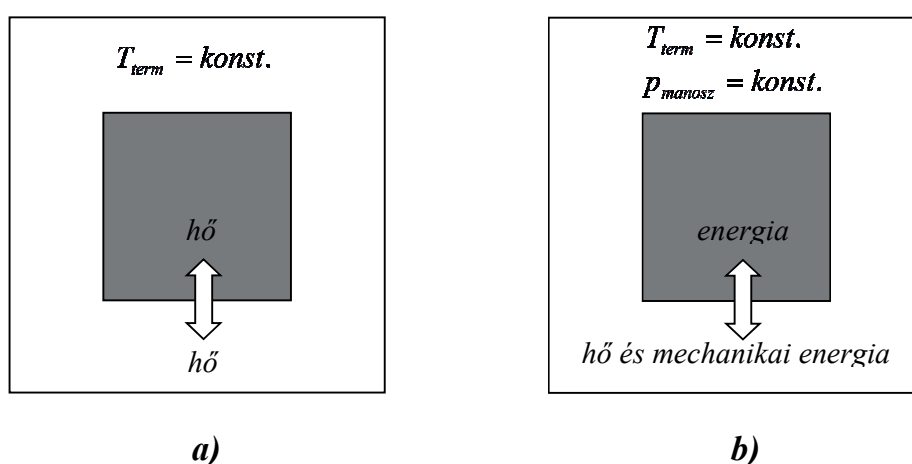
## 1.6.4 A termodinamika II. főtétele és a környezeti hatások

Az előző fejezetben beláttuk, hogy

-állandó hőmérsékletű nyomás-kiegyenlítődési folyamat során a rendszer szabadenergiája csökken. Termodinamikai egyensúlyban a szabadenergiának minimuma van:  $dA_{T,n} = 0$ .

-állandó hőmérsékletű és nyomású önként lejátszódó folyamatban a rendszer szabadentalpiája csökken. A termodinamikai egyensúlyt a szabadentalpia minimuma jellemzi:  $dG_{T,p} = 0$ .

Most megmutatjuk azt, hogy amennyiben a rendszert és a környezetét együttesen vizsgáljuk, akkor ezek a feltételek ekvivalensek a termodinamika II. főtételevel. Kezdjük a szabadenergiára vonatkozó feltétellel.



x. ábra: Állandó térfogatú izoterm (a) és izoterm-izobár (b) termodinamikai rendszer a környezetével

Helyezzük a termodinamikai rendszerünket termosztátba. A rendszer hőmérsékletének állandó értéken tartása a belső energia termosztát és rendszer közti cseréjével valósítható meg. Válaszuk meg a termosztát méretét olyan nagyra, hogy közte és a rendszer között fellépő  $dQ = dU_{term}$  nagyságú hőcsere során a termosztát  $T_{term}$  hőmérséklete ne változzon meg.

Jelöljük a vizsgált rendszer entrópiáját  $S_{rends}$ -el, a környezetét (termosztát) pedig  $S_{term}$ -el. A teljes entrópia:  $S_{tot} = S_{rends} + S_{term}$ . Ennek megváltozása a két entrópiaváltozás összege:

$$dS_{tot} = dS_{rends} + dS_{term} \quad (1.6.51)$$

Ha a rendszer térfogata állandó és a molekulák száma sem változik, akkor a rendszer entrópiájának megváltozása a hőcsere során:

$$dS_{rends} = \frac{dU_{rends}}{T_{rends}} \quad (1.6.52)$$

Hasonló módon írhatjuk a termosztát entrópiájának megváltozására, hogy

$$dS_{term} = \frac{dU_{term}}{T_{term}} \quad (1.6.53)$$

Mivel a vizsgált rendszer csak a termosztáttal cserélhet energiát, ezért írhatjuk, hogy  $dU_{term} = -dU_{rends}$ . A termosztálás miatt pedig igaz, hogy  $T_{term} = T_{rends} = T$ . A teljes entrópia megváltozása:

$$dS_{tot} = dS_{rends} + \frac{dU_{term}}{T} = dS_{rends} - \frac{dU_{rends}}{T} \quad (1.6.54)$$

Rendezzük át a fenti kifejezést:

$$dS_{tot} = dS_{rends} - \frac{dU_{rends}}{T} = -\frac{1}{T}(dU_{rends} - TdS_{rends}) = -\frac{1}{T}d(U_{rends} - TS_{rends}) \quad (1.6.55)$$

Vegyük észre, hogy a jobb oldalon lévő zárójeles kifejezés éppen a szabadenergia megváltozása. Ezt figyelembe véve írhatjuk, hogy

$$dS_{tot} = -\frac{1}{T}dA_{rends} \quad (1.6.56)$$

A fenti összefüggés alapján azt mondhatjuk, hogy a teljes rendszer (rendszer és termosztát) entrópiájának II. főtétele szerinti növekedése, ekvivalens az izoterm rendszer szabadenergiájának csökkenésével.

$$dS_{tot} > 0 \quad \Longrightarrow \quad dA_{rends} < 0 \quad (1.6.57)$$

Most vizsgáljuk meg azt az esetet, amikor rendszerünknek nem csak a hőmérsékletét, hanem a nyomását is állandó értéken tartjuk. Ebben az esetben a környezet szerepét egy termosztát és egy manosztát játsza. Legyen a manosztát mérete is olyan nagy, hogy térfogatának megváltozásakor a  $p_{manosz}$  jelű nyomása ne változzon. A az állandó nyomás biztosítása miatt:  $p_{manosz} = p_{rends} = p$ .

A teljes rendszer entrópiájának megváltozása ebben az esetben:

$$dS_{tot} = dS_{rends} + \frac{dU_{term}}{T} + \frac{p}{T}dV_{manosz} \quad (1.6.58)$$

A vizsgált rendszer és a környezete közti cserékre igaz, hogy  $dU_{term} = -dU_{rends}$  és  $dV_{manosz} = -dV_{rends}$ . Ezek figyelembevételével az entrópia változásra írhatjuk, hogy

$$dS_{tot} = dS_{rends} - \frac{dU_{rends}}{T} - \frac{p}{T} dV_{rends} \quad (1.6.59)$$

Rendezzük át a fenti egyenletet:

$$dS_{tot} = -\frac{1}{T}(dU_{rends} + p dV_{rends} - T dS_{rends}) \quad (1.6.60)$$

A hőmérséklet és a nyomás állandósága miatt írhatjuk, hogy

$$dS_{tot} = -\frac{1}{T}(dU_{rends} + p dV_{rends} - T dS_{rends}) = -\frac{1}{T}d(U_{rends} + pV_{rends} - TS_{rends}) \quad (1.6.61)$$

Mivel  $H_{rends} = U_{rends} + pV_{rends}$  és  $G_{rends} = H_{rends} - TS_{rends}$  a vizsgált rendszer szabadentalpiája, ebből következik, hogy

$$dS_{tot} = -\frac{1}{T}dG_{rends} \quad (1.6.62)$$

Ebből kiolvasható, hogy a teljes rendszer entrópiájának növekedése izoterm-izobár körülmények között, a vizsgált rendszer szabadentalpiájának csökkenésével jár együtt.

$$dS_{tot} > 0 \quad \Longrightarrow \quad dG_{rends} < 0 \quad (1.6.63)$$

A fenti két példa alapján levonhatjuk azt a következtetést, hogy **az elszigetelt rendszer entrópiája (II. főtétele) helyett, az izoterm rendszer szabadenergiája, vagy az izoterm-izobár rendszer szabadentalpiája adhat támpontot az önként végbemenő folyamatok irányára.**



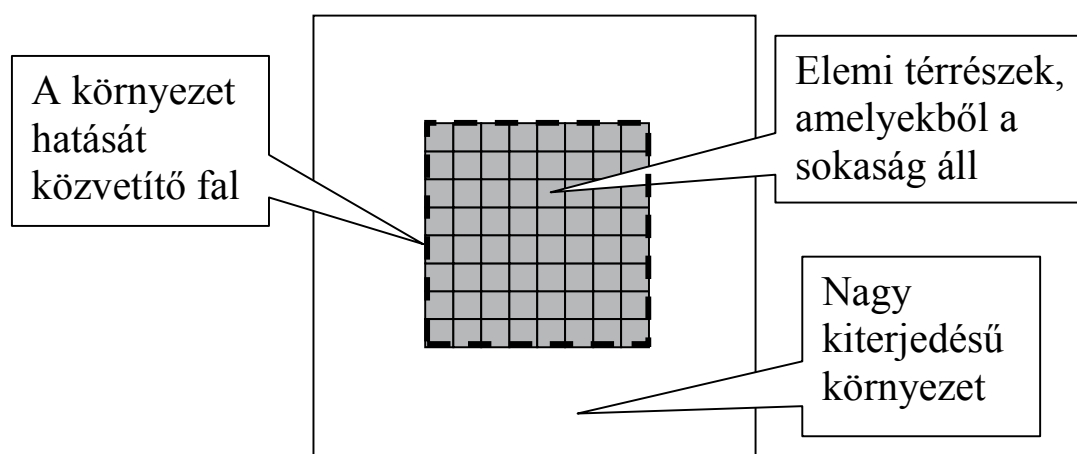
***Ludwig Boltzmann (1844-1906) osztrák fizikus, a statisztikus termodinamika egyik megalapítója***

*Boltzmann sokoldalú egyéniség volt. Brucknertől zenét tanult és irodalmi tevékenységet is folytatott. Bécsi tanulmányai után elméleti fizikát tanított több osztrák és német egyetemen. Kiváló kísérletező volt, de olyan elméleti munkái, mint például az entrópia és a termodinamikai valószínűség kapcsolata, a Maxwell-Boltzmann eloszlásfüggvény, vagy a fekete testekre vonatkozó Stefan-Boltzmann törvény a fizika legnagyobbjai közé emelte. 1906-ban a személyét ért méltatlan támadások és főként a kortársak elutasító magatartása miatt önkézével vetett véget életének.*

## 2 A STATISZTIKUS TERMODINAMIKA ALAPJAI

A statisztikus termodinamika fő célja, hogy az anyagi tulajdonságok megértéséhez molekuláris szintű ismereteken keresztül jusson el. A molekuláris szintű elméletek egyike a mechanika törvényein nyugvó kinetikus gázelmélet. Ez lehetővé teszi néhány makroszkopikus mennyiség, mint például a nyomás és részben a hőmérséklet értelmezését, de nem tud választ adni az önként lejátszódó folyamatok irányára. A mechanika törvényei alapján ugyanis a folyamatok időben megfordíthatók. Egy mozgás oda és vissza egyaránt végbemehet. Ez ellenmondásban van a mindennapos tapasztalatunkkal. A természetben előforduló jelenségek nagy többsége **irreverzibilis**. A szabadon lengő inga mozgási energiája fokozatosan hővé alakul, de a felmelegített inga sohasem kezd el lengeni. A gázmolekulák mindig a nagyobb nyomású helyről áramlanak a kisebb nyomású helyre, sohasem fordítva. Az élőlények öregszenek, sohasem fiatalodnak. Sorolhatnánk hosszasan a példákat. Erre az egyértelmű múlt – jövő kapcsolatra, "az idő irányára" **Ludwig Boltzmann** adott szemléletes magyarázatot a statisztikus termodinamika segítségével.

A statisztikus leírás számára alapvető jelentőségű volt az a **Max Planck**tól származó felismerés, hogy az energiát nem lehet tetszőleges kis részekre bontani. A teljes energiát véges számú részekre,  $\varepsilon_0$  nagyságú **energia kvantumokra** kell osztani. A mikroszkopikus rendszer ennek csak egész számú többszörösével rendelkezhet. Amennyiben minden energiakvantum azonos nagyságú, akkor az teljes energiát elosztva  $\varepsilon_0$ -al, megkapjuk az energiakvantumok számát:  $r = U / \varepsilon_0$ . Az energia kvantum bevezetésével az energia molekulák közti eloszlása a kombinatorika módszereivel számítható.



**2.1 ábra:** Termodinamikai rendszer a statisztikus leíráshoz.

A kinetikus gázelmélettel ellentétben most nem a rendszert felépítő részecskékre, hanem magukra a rendszerekre alkalmazunk statisztikus megfontolásokat. Gondolatban készítsük el a vizsgált rendszert nagyon sok példányban. Mutasson minden egyes rendszer azonos átlagos tulajdonságokat, de pillanatnyi eltéréseket is megengedünk az egyensúlyi értéktől. Az azonos

tulajdonságú térrészek halmazát **sokaságnak** nevezzük. A sokaság bevezetésére azért van szükség, mert a **termodinamikai tulajdonságokat nem a rendszer időátlagával, hanem a sokaságátlaggal határozzuk meg.** A környezettel való egyensúly segítségével változtathatjuk a sokaság termodinamikai állapotát. A sokaságot olyan (végtelen) nagy kiterjedésű környezetbe helyezzük, amely biztosítja bizonyos extenzív és/vagy intenzív mennyiségek állandóságát. A statisztikus leírás változói az egyensúlyon keresztül a környezet által a sokaságra “kényszerített” állapothatározók. Ezek alapján különböztetjük meg az egyes sokaságokat. Mindegyik sokasághoz hozzárendelhetünk egy karakterisztikus termodinamikai függvényt, ahogy azt a 2.1 táblázat mutatja.

**2.1 Táblázat:** Sokaságok típusai a végtelen kiterjedésű környezettel való kapcsolat alapján.

A sokaság típusa	Állapot függvény	Független változók
mikrokanonikus	entrópia	$U, V, N$
kanonikus	szabadenergia	$T, V, N$
nagykanonikus	szabadentalpia	$T, V, \mu$
izoterm-izobár	-	$T, p, N$
általánosított	Gibbs-Duham függvény	$T, p, \mu$

**Kanonikus sokaság**<sup>1</sup> esetén az azonos zárt rendszerek (sokaságok) mind termikus kontaktusban vannak egymással, így közöttük energiacsere léphet fel. A termikus kölcsönhatás miatt a mindegyik elemi térrész hőmérséklete azonos. A **mikrokanonikus sokaságnál** az állandó hőmérséklet feltételét azzal a követelménnyel helyettesítjük, hogy a sokaságot alkotó térrészek mindegyikének azonos legyen az energiája. **Nagykanonikus sokaság** esetében mindegyik térrész térfogata, hőmérséklete és kémiai potenciálja ugyanaz, de az egyes térrészek nyitottak. Ennek következtében az összetétel változhat. Természetesen más lehetőségek is vannak. Ezeket a 2.1 Táblázatban foglaljuk össze. A továbbiakban a kanonikus, a mikrokanonikus és a nagykanonikus sokaság statisztikus termodinamikai tulajdonságait tárgyaljuk részletesebben.

## 2.1 A termodinamikai valószínűség

Egy termodinamikai rendszer makroszkopos állapothatározókkal megadható állapotát **makroállapotnak** nevezzük. A makroállapot ismeretében még nem következtethetünk a molekuláris szinten lejátszódó eseményekre. Ehhez a rendszer folyton változó mikroszkopikus állapotait kell ismernünk. Ha a rendszer mikroszkopikus állapotát a mechanika szemszögéből vizsgáljuk, akkor egy adott időpontbeli állapot-meghatározáshoz meg kellene adnunk minden egyes molekula hely- és impulzus- (vagy sebesség) koordinátáit. Az így meghatározott állapotot **mikroállapotnak** nevezzük.

Gondolatban készítsünk pillanatfelvételt a rendszerről. Minden egyes pillanatfelvétel más mutat, mivel más lehet a részecskék egymáshoz viszonyított térbeli helyzete és a makroszkopikusan adott energiának a részecskék közötti megoszlása. Minden egyes pillanatfelvétel a termodinamikai rendszer egy-egy mikroállapotát mutatja. Nyilvánvaló, hogy nagyon sok különböző mikroállapot tartozhat ugyanahhoz a makroállapothoz. A lehetőségek

<sup>1</sup> A kanonikus szó jelentése “adott szabály szerint”. A különböző típusú sokaságokat más és más szabályoknak alávetett képzeletbeli részecskehalmazok képezik.



száma csaknem végtelen. Gondoljunk például arra, hogy a rendszer makroszkopikus energiáján sokféleképpen oszthatnak a részecskék. A legkülönbözőbb energia eloszlás (mikroállapot) eredményezhet azonos makroszkopikus energiát (makroállapotot). A különböző mikroállapotok egyformán valószínűek. Elég hosszú időtartam alatt a rendszer felveheti valamennyi mikroállapotát. Mivel a termodinamikai állapotmennyiségek meghatározásához véges időtartam szükséges, a mérés mindig egy bizonyos ideig tart, ezért a kapott eredmény a mérési időtartamra vonatkozó középérték lesz. A mikroállapot időbeli változásának követése  $10^{23}$  nagyságrendjébe eső mozgásegyenlet megoldását jelentené. Még ha ismernénk is valamennyi részecskének a helyét, impulzusát valamint kölcsönhatásait egy adott időpillanatban, ilyen nagyszámú egyenletet akkor sem tudnánk megoldani. Más módon kell eljárunk. Az igen sok atomot vagy molekulát tartalmazó rendszer „áttekinthetetlen” viselkedését statisztikus módszerekkel írhatjuk le. Ludwig Boltzmann zseniális gondolata abban állt, hogy bevezette a valószínűség fogalmát. Nem kérdezte, hogy az egyes molekulák ütközéseik során hogyan cserélnek impulzust és energiát, ehelyett azt kereste, hogy egy adott állapot milyen valószínűséggel fordulhat elő. Bevezette a **termodinamikai valószínűséget**. A termodinamikai jelzőt azért tesszük ki, mert a termodinamikai valószínűség általában igen nagy szám, míg a matematikai valószínűség maximális értéke 1. Boltzmann felismerte, hogy az események természetes iránya olyan, hogy a folyamat végén az egyensúlyi állapot a leg többféleképpen megvalósítható állapot. A folyamatok tehát olyan irányban mennek önként végbe, amelyek során az állapotok valószínűsége növekszik.

A mikroszkopikus leíráshoz a folytonos paraméterek (koordináták és sebességek) értékkészletét célszerű véges intervallumokra osztani. Ez azt jelenti, hogy az állapotteret, amely magában foglalja a rendszer összes mikroállapotát, olyan kis cellákra osztjuk fel, amelyekbe a közel azonos hely- és impulzus koordinátákkal rendelkező részecskéket rakjuk. Ily módon a lehetőségek eredetileg igen nagy halmazához jóval kevesebb véges mértéket rendelünk. Így is igaz marad azonban, hogy egy makroállapot nagyon sok mikroállapottal valósítható meg. A termodinamikai állapothatározókkal megadott  $M$  makroállapot statisztikus értelemben a  $W$  mikroállapotok számával jellemezhető. **A termodinamikai valószínűség a mikroállapotok számával egyezik meg.** Azon állapotok előfordulása a valószínűbb, amelyekhez nagyobb  $W$  tartozik, azaz a molekuláknak sokféle lehetősége van arra, hogy egy adott állapotú rendszert megvalósítsanak. Egyensúlyban az összes lehetséges állapot közül a legvalószínűbbet észleljük. Ahogy ezt a 2.3.2 fejezetben bemutatjuk, nagyszámú részecske esetében a legvalószínűbb állapottól különböző állapotok statisztikus súlya olyan kicsi, hogy matematikai valószínűsége elhanyagolható.

Fizikai kémiai tanulmányaink során leggyakrabban mechanikai, termikus és elegyedési jelenségekkel foglalkozunk. A továbbiakban egyenként tekintjük át ezek mikroszkopikus jellemzésének lehetőségeit a termodinamikai valószínűség segítségével. Az elméleti nehézségek miatt nem törekszünk teljeskörű leírásra, csak a fizikai kémia számára alapvető összefüggések megismertetése a cél.

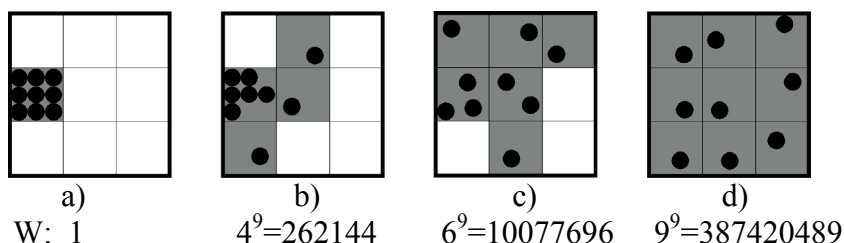
### 2.1.1 A termodinamikai valószínűség és a molekulák térkitöltése mikrokanonikus eloszlásnál

Tekintsük a következő egyszerű példát. Vegyünk egy elszigetelt  $V_i$  térfogatú rendszert, amely  $N$  számú gázmolekulát tartalmaz. A rendszer makroállapotát az edény térfogata, valamint a részecskék száma és térbeli eloszlása egyértelműen definiálja. Most a molekulák sebességével nem törődünk. Minden egyes pillanatfelvétel a rendszer egy térbeli eloszlását, azaz egy mikroállapotát mutatja. Gondolatban osszuk fel a  $V_i$  térfogatot  $v$  nagyságú elemi térfogatokra. A cellák mérete legyen olyan, hogy több molekulát is elhelyezhessünk benne. Ezzel a  $V_i$  térfogatot  $V_i/v$  számú elemi térrészre osztottuk fel. A molekulák teljes mértékben kitölthetők a rendelkezésükre álló  $V_i$  térfogatot, de olyan eloszlás is elképzelhető, amikor részecskék csak  $V_i$ -nél kisebb,  $V_i > V \geq v$  nagyságú térrészben vannak. Ilyen akkor fordulhat elő, ha a sűrűségeloszlás nem egyenletes. A továbbiakban a gázmolekulák hely szerinti eloszlását vizsgáljuk. Ebben az esetben a molekulák egyik elemi térrészből a másikba történő átmenete egyszerű helyváltoztatás, amelyhez energiaváltozásra nincs szükség.

Határozzuk meg a  $V_i > V$  térfogathoz tartozó mikroállapotok számát. Az  $N$  számú molekula mindegyikét a  $V$  térfogat bármelyik elemi térrészebe helyezhetjük. Így minden molekula számára  $V/v$  számú elemi térrész áll rendelkezésre. Az  $N$  számú részecskét tehát  $(V/v)^N$ -féleképpen lehet elhelyezni. A mikroállapotok  $W$  száma:

$$W(V, v) = \left( \frac{V}{v} \right)^N \quad (2.1.1)$$

A következőkben vizsgáljuk meg azt, hogy a molekulák térbeli eloszlása - a sűrűség eloszlás - milyen kapcsolatban van a mikroállapotok számával. Tételezzük fel, hogy a részecskék nem egyenletesen töltik ki a rendelkezésre álló teret. Például ha az összes részecske a teljes térfogatból bármely  $v$  nagyságú térfogatot elfoglalhatja ( $V=v$ ), akkor a (2.1.1)-es egyenlet alapján a mikroállapotok száma  $W=1$ . Ha a részecskék által kitöltött tér ennek kétszerese ( $V=2v$ ), akkor  $W=2^N$ . Ha a gázmolekulák a  $V_i$  térfogat bármelyik felét foglalják el, akkor  $W = (V_i / 2v)^N$ . Az egyenletes térkitöltéshez pedig  $W = (V_i / v)^N$  tartozik.  $W$  növekedése igen jelentős, már kevés számú molekulánál is igen nagy. Ezt illusztrálja a 2.1.1-es ábra, ahol  $V_i = 9v$  nagyságú térben helyezünk el 9 részecskét különböző eloszlásban. A mikroállapotok számát a cellák alatti szám mutatja.



**2.1.1 ábra:** A egy-egy mikroállapot „gázmolekulák” négy különböző térbeli eloszlásánál. A számításnál nem vettük figyelembe, azt hogy a molekulák éppen melyik cellában helyezkednek el.

A mikroállapotok száma jól jellemzi a sűrűség eloszlást. Minél inkább megközelítjük az egyenletes eloszlást,  $W$  érték annál nagyobb. Az egyenletes (homogén) eloszláshoz tartozik a legnagyobb szám. Mivel az egyensúlyban lévő rendszert az egyenletes részecske eloszlás jellemzi, ebből következik, hogy az **egyensúlyi rendszerhez tartozik a legtöbb mikroállapot**. A gázmolekulák térkitöltési folyamata tehát olyan irányba megy önként végbe, amelynek során a mikroállapotok száma növekszik. A mikroállapotok számát összefüggésbe hozhatjuk a makroszkopikus rendszer rendezettségével. Ha összehasonlítjuk a 2.1.1 ábrán az a) és d) állapotokat, akkor megállapíthatjuk, hogy a d) állapotban -a nagyobb rendelkezésre álló térfogat miatt- kevesebbet tudunk a részecskék pillanatnyi helyzetéről, mint például az a) állapotban. Másképpen fogalmazva a molekulák elhelyezkedése az a) állapotban rendezettebb mint a d)-ben. Ebből következik, hogy a **molekulák térkitöltéssel kapcsolatos rendezettségét kapcsolatba hozhatjuk a mikroállapotok számával**, és azt mondhatjuk, hogy a rendezett állapothoz kevesebb számú mikroállapot tartozik, mint a rendezetlenhez.

Vegyük észre, hogy  $W$  értéke attól is függ, hogy milyen nagyságú elemi térfogatot választottunk. Ezt a választásunkkal kapcsolatos önkényt úgy küszöbölhetjük ki, hogy a mikroállapotok számának abszolút értéke helyett annak változására vagyunk kíváncsiak. Megkérdezhetjük például azt, hogy milyen mértékben változik a mikroállapotok száma miközben a gáz térfogatát  $V$ -ről  $V + \Delta V$ -re változtatjuk. A  $V + \Delta V$  térfogathoz tartozó termodinamikai valószínűség:

$$W(N, V + \Delta V) = \left( \frac{V + \Delta V}{V} \right)^N \quad (2.1.2)$$

A két állapotot összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy a  $V$  térfogatról a  $V + \Delta V$  térfogatra történő táguláskor a mikroállapotok száma  $\left(1 + \frac{\Delta V}{V}\right)^N$ -szeresére nő:

$$W(N, V + \Delta V) = \left(1 + \frac{\Delta V}{V}\right)^N W(N, V) \quad (2.1.3)$$

Ebben az esetben  $\Delta V$  értékére csak azt az egyetlen kikötést kell tennünk, hogy ne legyen kisebb, mint egyetlen molekula mérete, nagyságának felső határt nem szabunk. Ennek megfelelően az (2.1.3)-as összefüggést térfogatváltozással kapcsolatos valószínűségi folyamatok értelmezésére használhatjuk. Például ha 1 mól gáz térfogatát változatlan körülmények között 1 %-al ( $\Delta V/V = 0,01$ ) növeljük, akkor a mikroállapotok száma az eredetinek  $(1,01)^{6 \cdot 10^{23}} = 2,59 \cdot 10^{22}$  szerese lesz. Ezek alapján könnyen belátható, hogy a termodinamikai valószínűség igen nagy szám!

## 2.1.2 A mikroállapotok száma és az energia eloszlása

Határozzuk meg a termodinamikai valószínűség és az energiaeloszlás kapcsolatát. A molekulák ütközéseik során állandóan változtatják energiájukat. A makroszkopikusan adott energián különböző mértékben osztoznak. Osszuk szét a rendszer  $U$  makroszkopikus energiáját  $\varepsilon_0$  nagyságú részekre. Ez azt jelenti, hogy a termodinamikai rendszer teljes energiáját  $r = U / \varepsilon_0$  számú, egyforma nagyságú energiaadagra osztottuk, melyen a rendszert felépítő  $N$  számú molekula osztozik. Mivel a rendszerben egyik molekula sem kitüntetett, az  $r$  számú energiaadag bármilyen szétosztása egyformán valószínű.

Határozzuk meg az  $N$  molekulából álló,  $r$  energiaadagos termodinamikai rendszer mikroállapotainak a számát, a termodinamikai valószínűséget. Ez megadja azt, hogy hány különböző energia eloszlás lehetséges. Ha az összes molekulára csak egyetlen energiaadag jut, akkor ez bármelyik molekuláé lehet. Ebben az esetben a mikroállapotok száma  $W=N$ . Most vizsgáljuk meg azt az esetet, amikor az  $N$  molekula  $r$  energiaegységgel rendelkezik. A mikroállapotok száma egyenlő azoknak az eseteknek a számával, ahányféleképpen az  $r$  számú energiaadagot az  $N$  molekula között szét lehet osztani.

Az energia eloszlását úgy mutatjuk be, hogy minden egyes molekulához ( $\delta$ ) tartozó energiaadagokat ( $x$ ) a szóban forgó molekula után tüntetjük fel. Így  $\delta$  és  $x$  szimbólumokból álló sort kapunk. Az egyszerűség kedvéért vizsgáljuk meg az  $N=5$  és  $r=11$  esetet. Ennek egyetlen mikroállapotát az alábbi ábra mutatja.

$$\delta x x \delta x x x x x \delta \delta x x x \delta x$$

**2.1.2 ábra:** Öt „molekula” és tizenegy energia egység egy lehetséges mikroállapota

A fenti mikroállapot azt a helyzetet jelzi, amikor az első molekulára 2, a másodikra 5, a harmadikra 0, a negyedikre 3, az ötödikre pedig 1 energia egység jut. Ettől különböző mikroállapotot a  $\mu$  és  $\lambda$  szimbólumok egy-egy másik sorrendje jelent. A mikroállapotok teljes számát tehát úgy kapjuk meg, hogy meghatározzuk a különböző „színű” körök összes lehetséges sorrendjét. Pontosabban csak 4 molekulának és 11 energiaadagnak a sorrendjeit, mert az első helyen mindig molekulának kell állni, ezt követhetik csak az energiák, vagy egy másik molekula. Tehát  $N$  molekulából  $N-1$  változtathatja a „helyét”, az  $r$  számú energiaegységgel együtt. Ha az  $N-1+r$  darab kör mind különböző színű lenne, akkor a lehetséges sorrendek (permutációk) száma  $(N-1+r)!$  lenne. Mivel  $N-1$  darab egymástól megkülönböztethetetlen molekula és  $r$  számú azonos energia van, ezért ezeknek saját magukkal képzett sorrendjével  $(N-1)!$ -el és  $r!$ -al, az összes lehetséges sorrendek számát csökkenteni kell. Így kapjuk meg a lehetséges sorrendet, a mikroállapotok számát:

$$W(N, r) = \frac{(N-1+r)!}{(N-1)!r!} \quad (2.1.4)$$

A 2.1.2 ábrán bemutatott állapot csak egy az összes lehetséges  $15!/(4!11!)=1365$  féle mikroállapot közül.

Vizsgáljunk meg egy másik példát is. Tegyük fel, hogy 5 molekulának kell osztoznia 5 energia egységen. Ha a molekulák egyenletesen osztoznak el az energián, azaz minden egyes molekulára egy egységnyi energia jut, ez az állapot csak egyféle módon valósítható meg. Ez

az energiaeeloszlás igen valószínűtlen a molekulák folytonos ütközését kísérő energiacserék miatt. A folyamatos energiacserék miatt néhány molekula energiájának csökkenését, vagy növekedését a többi molekula energiaváltozása kompenzálja. Az összes lehetséges energiaeeloszlás ebben az esetben (2.1.4) szerint:  $W(5,5) = (4+5)!/(4!5!) = 9!/4!5! = 126$ . Minél nagyobb az összevisszaság a molekulák energiái tekintetében, annál nagyobb  $W$ , és annál valószínűbb az állapot.

A továbbiakban vizsgáljuk meg azt, hogy milyen mértékben változik a mikroállapotok száma, ha eggyel növeljük az energiaegységek számát. Ekkor (2.1.4) -szerint:

$$W(N, r+1) = \frac{(N+r)!}{(N-1)!(r+1)!} \quad (2.1.5)$$

A (2.1.4)-es és (2.1.5)-ös összefüggések összevetéséből következik, hogy egyetlen energiaadag hatására a mikroállapotok száma  $(N+r)/(r+1)$  szeresére nő.

$$W(N, r+1) = W(N, r) \cdot \frac{(N+r)}{(r+1)} \quad (2.1.6)$$

Mivel az energiaadagok száma nagy,  $r \gg 1$ , minden egyes energia egység  $\frac{N+r}{r+1} \cong \frac{N+r}{r} = 1 + \frac{N}{r}$  arányban növeli a mikroállapotok számát.  $q$  számú energiaegység felvételénél tehát a növekedés

$$W(N, r+q) = \left(1 + \frac{N}{r}\right)^q \cdot W(N, r) \quad (2.1.7)$$

Ha a vizsgált rendszerünk nem felvesz, hanem lead  $q$  nagyságú energiamennyiséget, akkor a mikroállapotok száma csökken. A csökkenés mértéke a fentiek alapján:

$$W(N, r-q) = \left(1 + \frac{N}{r}\right)^{-q} \cdot W(N, r) \quad (2.1.8)$$

### 2.1.3 A mikroállapotok száma és különböző minőségű molekulák keveredése

Szilárd anyagok oldódása, vagy folyadékok és gázok elegyedése a molekulák keveredésével valósul meg. Egy homogén kétkomponensű rendszer esetében a makroállapotot az oldat (elegy) koncentrációja, míg a mikroállapotot a komponensek molekuláinak lehetséges elrendezései jelenti. Vizsgáljunk egy olyan molekuláris keveréket, amely  $N_A$  számú A-val jelzett és  $N_B$  számú B-veljelzett molekulából áll. A molekulák teljes száma:  $N=N_A+N_B$ . Gondolatban rendezzük át a kétkomponensű rendszert úgy, hogy az egymás mögött és alatt lévő molekulákból álló sorokat helyezzük egymás mellé. Ekkor az így kapott sorozat éppen egy mikroállapotnak felel meg.

AAAA  
BABA  
ABAB  $\xrightarrow{\text{átrendezés}}$  AAAA, BABA, ABAB, AAAB  
AAAB

**2.1.3 ábra:** Az  $N_A=11$  és  $N_B=5$  „molekulából” álló rendszer egy mikroállapotának sematikus képe

Az adott összetételhez tartozó mikroállapotok számát a fehér és a fekete körök összes lehetséges sorrendje adja meg. Ha minden kör különböző színű lenne, akkor a lehetséges sorrendek száma  $N!$  lenne. Esetünkben ezt a számot olyan mértékben kell csökkenteni amilyen mértékű az azonos színű (egymástól megkülönböztethetetlen) körök sorrendjének a száma. Ez a fehérekénél  $N_A!$ , a feketéknél pedig  $N_B!$ . A mikroállapotok száma, a termodinamikai valószínűség tehát

$$W(N_A, N_B) = \frac{N!}{N_A! N_B!} \quad (2.1.9)$$

A 2.1.3. ábrán látható sorrend tehát csak egy a  $\frac{16!}{11!5!} = 4368$  mikroállapot közül.

A továbbiakban vizsgáljuk meg azt, miként változik a mikroállapotok száma, ha eggyel növeljük az A-jelű molekulák számát, miközben  $N_B$  változatlan marad. Ekkor

$$W(N_A + 1, N_B) = \frac{(N_A + 1 + N_B)!}{(N_A + 1)! N_B!} \quad (2.1.10)$$

Az (2.1.9)-es és (2.1.10)-es egyenletek összevetéséből rögtön következik, hogy egyetlen A-jelű molekula hozzáadásának hatására a mikroállapotok száma  $(N+1) / (N_A+1)$  szeresére nő.

$$W(N_A + 1, N_B) = \frac{N+1}{N_A+1} \cdot W(N_A, N_B) \quad (2.1.11)$$

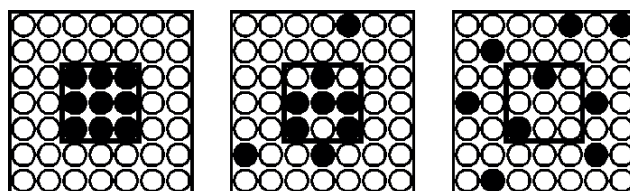
$\Delta N_A$  számú molekula esetében a növekedés mértéke, ha figyelembe vesszük, hogy  $N \gg 1$  és  $N_A \gg 1$

$$W(N_A + \Delta N_A, N_B) = \left(1 + \frac{N_B}{N_A}\right)^{\Delta N_A} W(N_A, N_B) \quad (2.1.12)$$

Hasonló gondolatmenet alapján belátható, hogy ha a  $B$ -jelű molekulák számát növeljük meg, akkor az eredmény

$$W(N_A, N_B + \Delta N_B) = \left(1 + \frac{N_A}{N_B}\right)^{\Delta N_B} W(N_A, N_B) \quad (2.1.13)$$

Ezek után vizsgáljuk meg, hogy mi történik a termodinamikai valószínűséggel két komponens keveredése során. Vegyünk  $N_A=9$   $\lambda$ -al jelölt, valamint  $N_B=40$   $\mu$ -el jelölt molekulát. A rendszerünk tehát  $N=49$  molekulából áll. A kétféle molekula igen sokféle térbeli eloszlást valósíthat meg. Ezek közül az egyik határeset az, amikor egyáltalán nem keverednek össze. Ez nagyon valószínűtlen állapot, mert a hőmozgás miatt össze-vissza mozgó molekulák talán sohasem rendeződhetnek ilyen módon össze. A másik határeset a teljes keveredésnek felel meg. A 2.1.4 ábrán mutatjuk be ezt a két határesetet, valamint egy közti állapotot. Az egyszerűség kedvéért most se vegyük figyelembe azt, hogy hol alakulnak ki az eltérő koncentrációjú térrészek. Jellemezzük az egyes koncentráció eloszlásokat a termodinamikai valószínűséggel. Gondolatban a rendszer két térfogatelemét vizsgáljuk: a vonalon belüli részt és az azon kívül esőt. Határozzuk meg e két térfogatelemhez tartozó állapotok számát, valamint a rendszer egésze mikroállapotainak számát. Jelölje  $W_b$ ,  $W_k$  és  $W$  a belső, a külső és a teljes rendszerhez tartozó mikroállapotok számát. Ez utóbbit úgy kapjuk meg, hogy összeszorozzuk a két a két részrendszerhez tartozó termodinamikai valószínűségeket, mivel az egyik rendszer egy tetszőleges állapotához a másik rendszer bármelyik állapota tartozhat.



$W_b=1, W_k=1$	$W_b=84, W_k=9880$	$W_b=36, W_k=18643560$
$W=1$	$W=769920$	$W=671168160$

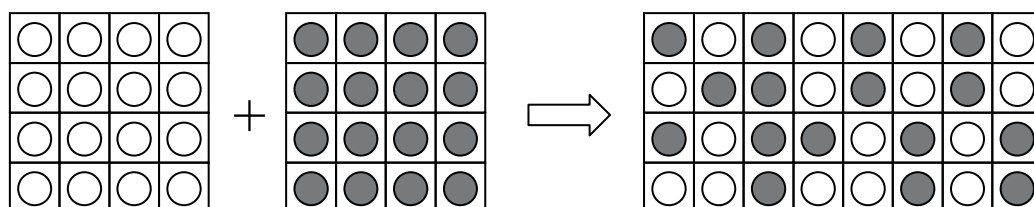
**2.1.4 ábra** :  $N_A=9$  és  $N_B=40$  molekulából álló „oldat” különböző koncentrációs eloszlása.

A fenti ábra alapján levonhatjuk azt a következtetést, hogy a koncentráció eloszlás kapcsolatba hozható a mikroállapotok számával. Minél egyenletesebb a két komponens eloszlása annál nagyobb a mikroállapotok száma. A legnagyobb valószínűségű koncentráció eloszlás az, amelynél a molekulák egyenletesen elkeveredve töltik ki a rendelkezésükre álló térfogatot. Ez az állapot pedig az egyenletes koncentrációeloszlásnak megfelelő egyensúlyi állapot.

A termodinamikai vizsgálatnál az elegyedési entrópia fontos szerepet játszik. Ennek értékét idealizált modellek segítségével határozhatjuk meg. Az elegy-termodinamika egyik alapvető modellje a **rácsmodell**, amellyel a tökéletes elegyedés termodinamikai tulajdonságait vizsgálhatjuk. Tökéletes elegyedés alatt azt értjük, hogy a közel azonos méretű



molekulák egyenletesen helyezkednek el egymás környezetében, a lokális és a globális koncentráció megegyezik. A rácsmodell alkalmazásánál nem kell kikötnünk azt, hogy milyen halmazállapotú anyagok elegyedését vizsgáljuk, mert a modell egyaránt alkalmazható gázkeverékek, elegyek, oldatok és ötvözetek fizikai kémiai tulajdonságainak leírására. Az is fontos tényező, hogy az eredmény nem függ a rács típusától és dimenzionalitásától. Ebből következik, hogy célszerű a legegyszerűbb rács típust, a merev falú, azonos méretű cellákat tartalmazó négyzetrácsot választani. Ennek minden cellájába helyezzük el egy-egy kölcsönhatásmentes molekulát.



**2.1.5 ábra:** A rácsmodell az elegyedési entrópia meghatározásához

A termodinamikai tulajdonságokat a mikroállapotok száma alapján határozzuk meg. Ennek módjáról a 2.2.2 fejezetben lesz szó.





*Max Planck (1858-1947) német fizikus*

*Münchenben és Berlinben tanult fizikát. Doktori munkáját a termodinamika II. főtétele témakörében készítette el. Alapvető eredményeket ért el az új fizikai világkép megteremtése területén. Legnagyobb, új korszakot nyitó eredménye a fekete testek sugárzásának elméleti leírása, az energia kvantumos természetének felismerésével. Hatáskvantum felfedezéséért 1918-ban nyerte el a fizikai Nobel díjat. Jelentős érdemeket szerzett a relativitáselmélet kiépítésében és a termodinamika III. főtételeinek értelmezésében. Magánéletét tragédiák sora kísérte. Tudományos munkáját sokáig a meg nem értés jellemezte. Ezt mi sem jellemzi jobban, mint az önéletrajzából származó ma is megszívlelendő néhány keserű sor: "Valamely új tudományos igazság nem úgy szokott győzelemre jutni, hogy az ellenfelek meggyőzetnek és kijelentik, hogy megtértek, hanem inkább úgy, hogy az ellenfelek lassan kihalnak és a felnövekvő nemzedék már eleve hozzászokik az igazsághoz..."*

## 2.2. Az entrópia statisztikus értelmezése

Továbbra is a mikrokanonikus sokaságnál maradunk. A 2.1.1 fejezetben láttuk, hogy rendszerünkben a gázok kiterjedése a termodinamikai valószínűség jelentősen növekedését idézi elő. A továbbiakban a változók csökkentése céljából egy mol gáz statisztikus tulajdonságait vizsgáljuk. Ha a gáz térfogata  $V_m$ -ről  $V_m + \Delta V$ -re változik, akkor a mikroállapotok számának változása a (2.1.3)-as összefüggés szerint:

$$W(N_{Av}, V_m + \Delta V) = \left(1 + \frac{\Delta V}{V_m}\right)^{N_{Av}} \cdot W(N_{Av}, V_m) \quad (2.2.1)$$

Az 1.3.2-es fejezetben is vizsgáltuk gázok térfogatváltozását. Láttuk, hogy tökéletes gázok izoterm kiterjedése során entrópiájuk is növekszik. Ha a  $V_m$  móltérfogatú gáz térfogata  $V_m + \Delta V$ -re változik, akkor a megváltozott térfogathoz tartozó moláris entrópiára a (1.3.34)-es összefüggés alapján a következőt kapjuk:

$$S_m(V_m + \Delta V) = S_m(V_m) + R \ln \left(1 + \frac{\Delta V}{V_m}\right) \quad (2.2.2)$$

Ha a makroszkopikus és mikroszkopikus leírást összehasonlítjuk, akkor megállapíthatjuk, hogy az entrópia növekedése együtt jár a mikroállapotok számának növekedésével. Úgy tűnik, hogy rendszer globális tulajdonságait jellemző entrópia és a mikroszkopikus szerkezetre vonatkozó mikroállapotok száma szoros összefüggésben van egymással. Az  $S(W)$  összefüggés megállapítása érdekében vessük össze a (2.2.1)-es és (2.2.2)-es összefüggéseket. A könnyebb összehasonlítás érdekében célszerű a (2.2.1)-es egyenlet mindkét oldalának logaritmusát venni.

$$\ln W(N_{Av}, V_m + \Delta V) = \ln W(N_{Av}, V_m) + N_{Av} \cdot \ln \left(1 + \frac{\Delta V}{V_m}\right) \quad (2.2.3)$$

A két egyenlet összehasonlítása megadja az entrópia és a mikroállapotok száma közötti kapcsolatot:

$$S = \frac{R}{N_{Av}} \ln W = k_B \ln W \quad (2.2.4)$$

A  $k_B$  állandót a statisztikus fizika egyik megalapozója, Ludwig Boltzmann tiszteletére **Boltzmann-állandónak** nevezték el. Ennek értéke:  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ . A fenti összefüggés szerint az **entrópiát a mikroállapotok számának logaritmusaként** is lehet definiálni.

A (2.2.4)-es összefüggés általános érvényű. Nemcsak gázok entrópiáját és termodinamikai valószínűségét kapcsolja össze, hanem érvényes olyan esetekben is, amikor a mikroállapotok száma más okok, ( mint például termikus kölcsönhatás vagy eltérő minőségű molekulák keveredése) miatt változik. Így ez az alapvető összefüggés tetszőleges termodinamikai kölcsönhatás statisztikus leírására alkalmazható.

Az entrópia egy igen általános eloszlási mérték, amelynek alkalmazhatósága nem korlátozódik kizárólag termodinamikai problémákra. Szoros kapcsolatban áll az információ mértékével és újabban egyre többen használják gazdasági és biológiai folyamatok értelmezésére is.

A termodinamika II. főtétele ezek után úgy is megfogalmazható, hogy elszigetelt rendszerben az összes természetes folyamat a termodinamikai valószínűség növekedésének irányába megy végbe.

A (2.2.4)-es alapvető termodinamikai összefüggésből levezethető a termodinamika III. főtétele is. Abszolút nulla fokon ( $T=0$ ) az atomok és molekulák energiája minimális, a nullpontenergia a legalacsonyabb energiaszintekhez tartozik. A legalacsonyabb energiaszinthez tartozó elrendezés csak egyféleképpen valósítható meg, azaz  $W_{\text{termikus}} = 1$ . (Erről a 2.5 1-es fejezetben lesz bővebben szó.) A Boltzmann-féle összefüggésből rögtön következik, hogy ekkor a termikus entrópia is zérus  $S_{\text{termikus}} = 0$ . Ha tökéletesen rendezett szerkezetű kristályokat vizsgálunk, ahol az azonos rácselemek elhelyezkedése hibamentes és szabályos, akkor  $W_{\text{konfigurációs}} = 1$  és a konfigurációs entrópia értéke zérus  $S_{\text{konfigurációs}} = 0$ . Mindezek alapján azt mondhatjuk, hogy egykomponensű tökéletes kristályok zéruspont entrópiája nulla, amely következtetés megfelel a termodinamika III. főtételének. A fentiekből az is következik, hogy a termodinamika III. főtétele nem minden anyagrendszerre érvényes. Nem használható elegykristályos anyagoknál, mivel a keveredés még abszolút nulla fokon is entrópia növekedéssel jár. A III. főtétel akkor sem teljesül, ha a kristályos anyag molekuláinak orientációjára több lehetőség van. A szilárd szén-monoxid például olyan molekulakristály, amelyben a CO molekula két, egymással ellentétes irányban állhat. A CO kristály minden rácspontjában a molekulák egyenlő valószínűséggel orientálódhatnak mindkét irányban, azaz mindegyik CO molekula számára kétféle lehetőség kínálkozik. Ekkor egy mól CO  $T=0$  K-es lehetséges orientációinak a száma, a termodinamikai valószínűség:

$$W_{\text{konfigurációs}} = 2^{N_{\text{Av}}} \quad (2.2.5)$$

A moláris konfigurációs entrópiára pedig azt kapjuk, hogy

$$S_{m,\text{konfig.}} = k_B N_{\text{Av}} \ln 2 = R \cdot \ln 2 = 5,78 \text{ J/(mol K)} \quad (2.2.6)$$

ami a mérési adatokkal megegyező érték.

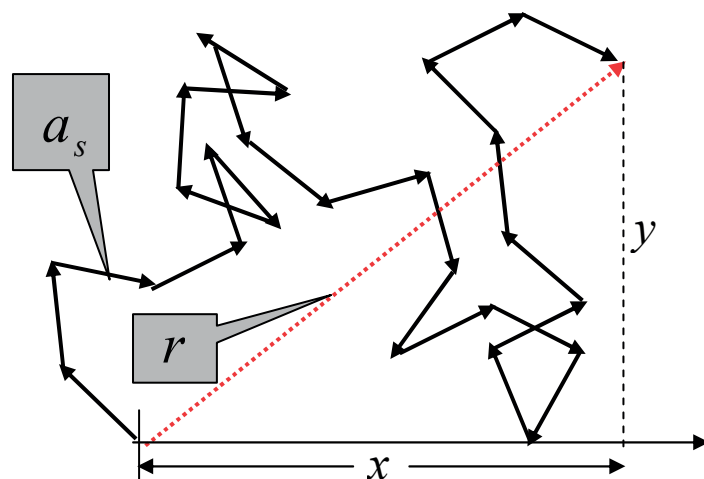
Az abszolút nulla fokhoz tartozó entrópiát maradék, vagy **reziduális entrópiának** nevezik. Megjegyezzük, hogy kalorikus adatokból történő entrópia meghatározáskor a reziduális entrópiát figyelmen kívül hagyjuk. A rezgési spektroszkópiai adatokból számított entrópia ugyanakkor a reziduális entrópiát is tartalmazza.

### 2.2.1 Hajlékonyláncú makromolekulák konfigurációs entrópiája

Az eddigi példáknál érzékelhető volt a mikroállapotok számának, és így az entrópiának a molekuláris rendszer belső szerkezetével való kapcsolata. E szoros összefüggést az alábbi szemléletes példával lehet még jobban megvilágítani. Bontsuk fel az entrópiát egy hőmérsékletváltozással és egy tisztán molekuláris rendezettségbeli változással kapcsolatos részre. A hőmérsékletváltozással kapcsolatos részt **termikus entrópiának**, a molekuláris szerkezettel kapcsolatos részt pedig **konfigurációs entrópiának** nevezzük. Mindkét rész - bár más és más módon - kapcsolatba hozható a rendezetlenség mértékével.

Ebben a fejezetben a hajlékony makromolekula legegyszerűbb modelljének, az ún. **szegmens modellnek** a segítségével határozzuk meg a konfigurációs entrópiát.

A hajlékony polimer szegmens modelljében feltételezzük, hogy  $N_s$  számú,  $a_s$  hosszúságú, térfogat nélküli egység (szegmens) szabadon foroghat a térben az előző szegmens végpontja körül. A szegmensek között semmiféle kölcsönhatás nincs, azok egymástól függetlenek. A hajlékony makromolekula ezen leegyszerűsített modellje, a tökéletes gáz modelljéhez hasonlít.



**2.2.1 ábra:** Hajlékonyláncú makromolekula szegmens modellje. A pontozott vonal az  $r$  láncvégevektort jelöli.

A statisztikus leírásnál azon mikroállapotok számát keressük, amelyek az  $r$  láncvégevektorral jellemzett makroállapothoz tartoznak. Az egymást követő szegmensek a tér mindhárom irányában egymástól függetlenül, egyenlő valószínűséggel foroghatnak. A térszerkezet és a konfigurációs entrópia kapcsolatát először egydimenzióban is vizsgálhatjuk, majd az így kapott eredményt általánosítjuk és kiterjesztjük három dimenzióra.

Egydimenzióban ezt a feladatot úgy fogalmazhatjuk meg, hogy hányféle lehetőség van arra, hogy az origóból induló képzeletbeli polimerlánc szegmenseinek  $x$ -tengelyre képezett vetülete éppen  $x$ . Modellünkben feltesszük, hogy az  $N_s$  számú szegmensből  $N_+$ -nak a pozitív és  $N_-$ -nak a negatív irányba mutat az  $a_x$ -el jelölt vetülete.

$$N_s = N_+ + N_- \quad (2.2.7).$$

Az abszcisszán a szegmens lánc vetületének a nagysága:

$$x = N_+ a_x - N_- a_x = a_x (2N_+ - N_s) \quad (2.2.8)$$

A fenti összefüggésből kifejezhetjük a jobbra és a balra irányuló elmozdulások számát.

$$N_+ = \frac{N_s}{2} + \frac{x}{2a_x} \quad (2.2.9)$$

$$N_- = \frac{N_s}{2} - \frac{x}{2a_x} \quad (2.2.10)$$

$N_+$  és  $N_-$  ismeretében meghatározhatjuk az  $r$  makroállapothoz tartozó mikroállapotok számát. Ez azon lehetséges térszerkezetek száma, amelyeknél az  $x$  nagyságú vetületet,  $N_+$  pozitív és  $N_-$  negatív irányú elmozdulások adják más-más sorrendben. A lehetséges sorrendek száma:

$$W(x) = \frac{N_s!}{N_+! N_-!} \quad (2.2.11)$$

Alkalmazzuk a 0.17-es Stirling-formulát a faktoriálisokra.

$$\ln W = N_s \ln N_s - N_s - [(N_+ \ln N_+ - N_+) + (N_- \ln N_- - N_-)] \quad (2.2.12)$$

(2.2.8)- (2.2.11) egyenletek összevonásával kapjuk, hogy

$$\ln W = N_s \ln N_s - \frac{1}{2} \left\{ \left( N_s + \frac{x}{a_x} \right) \left[ \ln \frac{N_s}{2} + \ln \left( 1 + \frac{x}{N_s a_x} \right) \right] + \left( N_s - \frac{x}{a_x} \right) \left[ \ln \frac{N_s}{2} + \ln \left( 1 - \frac{x}{N_s a_x} \right) \right] \right\} \quad (2.2.13)$$

Nagy  $N_s$  esetén  $x \ll N_s a_x$  ezért a (0.14)-es sorfejtés alapján alkalmazható az alábbi közelítés:

$$\ln \left( 1 \pm \frac{x}{N_s a_x} \right) \approx \pm \frac{x}{N_s a_x} - \frac{x^2}{2 N_s^2 a_x^2} \quad (2.2.14)$$

A fenti két egyenlet összevonásával kapjuk, hogy

$$\ln W(x) \cong N_s \ln 2 - \frac{x^2}{2 N_s^2 a_x^2} \quad (2.2.15)$$

Mivel az  $x$  irányú elmozdulások függetlenek a  $y$  és  $z$  irányú elmozdulásoktól, ezért az  $r$  láncvégvektorral jellemzett makroállapothoz tartozó mikroállapotok száma:

$$W(r) = W(x) \cdot W(y) \cdot W(z) \quad (2.2.16)$$

Mivel  $W(y)$  és  $W(z)$  is (2.2.15)-ös egyenlethez hasonlóan írható, ezért a  $W(r)$  termodinamikai valószínűségekre kapjuk, hogy

$$\ln W(r) = 3N_s \ln 2 - \frac{x^2}{N_s a_x^2} - \frac{y^2}{N_s a_y^2} - \frac{z^2}{N_s a_z^2} \quad (2.2.17)$$

Vegyük figyelembe a szegmensek vetületére vonatkozó  $a_x^2 + a_y^2 + a_z^2 = a_s^2$  összegzést, valamint azt, hogy a vetületek megegyeznek, azaz:  $a_x = a_y = a_z$ . Ebből következik, hogy

$$a_x = a_y = a_z = \frac{a_s}{\sqrt{3}} \quad (2.2.18)$$

A (2.2.17)-es termodinamikai valószínűségből a konfigurációs entrópiára kapjuk:

$$S_{\text{konfig}}(r) = k_B \ln W(r) = 3N_s k_B \ln 2 - \frac{3k_B}{2N_s a_s^2} r^2 \quad (2.2.19)$$

ahol  $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ . A **hajlékony polimerlánc konfigurációs entrópiája négyzetesen csökken a láncvég-vektor növelésével**, azaz a lánc nyújtási deformációjának mértékével.

A (2.2.17)-es eloszlásfüggvény felhasználásával meghatározhatjuk az  $r$  láncvégvektor négyzetének átlagát  $\langle r^2 \rangle$ -et. Azért nem az  $r$  láncvégvektort átlagoljuk, mert az ellenkező irányba mutató vektorok egymást kioltják és az átlag:  $\langle r \rangle \equiv 0$ . Először a termodinamikai valószínűség segítségével ki kell fejeznünk a matematikai valószínűséget. Ehhez az  $r$  láncvégvektorhoz tartozó lehetőségek számát (a termodinamikai valószínűséget) el kell osztanunk az összes lehetőségek számával. Ez utóbbi nem más, mint  $W(r)$  összes  $r$ -hez tartozó integrálja.

$$p(r) = \frac{W(r)}{\int_{-\infty}^{+\infty} W(r) dr} \quad (2.2.20)$$

A (2.3.80)-as összefüggés alapján írhatjuk, hogy

$$\langle r^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} r^2 p(r) dr = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} r^2 W(r) dr}{\int_{-\infty}^{+\infty} W(r) dr} \quad (2.2.21)$$

A fenti összefüggések figyelembevételével az eredmény:

$$\langle r^2 \rangle = N_s a_s^2 \quad (2.2.22)$$

A (2.2.19)-es konfigurációs entrópiát tehát az alábbi formában is írhatjuk:

$$S_{\text{konfig}}(r) = \text{konst.} - \frac{3k_B}{2\langle r^2 \rangle} r^2 \quad (2.2.23)$$

Megjegyezzük, hogy a szegmens modell rendkívüli egyszerűsége ellenére is eredményesen alkalmazható hajlékonyláncú polimerek fizikai és fizikai-kémiai tulajdonságainak értelmezésére és leírására. A 8.5 2 fejezetben mutatunk erre példát.

### 2.2.2 Az elegyedési entrópia ideális esetben.

Az elegyedéssel kapcsolatos entrópiaváltozást (entrópia növekedést) megkaphatjuk, ha az elegy (keverék, oldat, ötvözet) entrópiájából levonjuk a tiszta komponensek entrópiáit. Ha kikötjük azt, hogy az elegyedés állandó hőmérsékleten történik, akkor a teljes entrópiának csak a konfigurációs részét kell figyelembe venni. Az elegyedési entrópiát a (2.2.4)-es összefüggés alapján kifejezhetjük a termodinamikai valószínűséggel:

$$\Delta_e S = S_{1,2} - (n_1 S_1^* + n_2 S_2^*) = k_B \ln W_{1,2} - k_B \ln W_1 - k_B \ln W_2 \quad (2.2.24)$$

ahol  $S_1^*$  és  $S_2^*$  a komponensek elegyítés előtti konfigurációs entrópiája,  $S_{1,2}$  az elegy konfigurációs entrópiája,  $W_1$ ,  $W_2$  és  $W_{1,2}$  a hozzájuk tartozó termodinamikai valószínűség. A 2.1.3 fejezetben a rácsmodell alapján meghatároztuk meg, hogyan függ a mikroállapotok száma az összetételtől. A (2.1.6)-os összefüggés alapján tiszta (egykomponensű) anyagok termodinamikai valószínűsége 1, ezért  $\ln W_1 = 0$  és  $\ln W_2 = 0$ . Ebből következik, hogy  $S_1^* = 0$  és  $S_2^* = 0$ . (Ne feledjük, hogy  $S_1^*$  és  $S_2^*$  most nem a teljes entrópiát, hanem annak csak a konfigurációs részét jelenti!) Ezek figyelembe vételével a (2.2.24)-es egyenlet a következőre egyszerűsödik:

$$\Delta_e S = k_B \ln W_{1,2} \quad (2.2.25)$$

A (2.1.6)-os összefüggés alapján a termodinamikai valószínűség kifejezhető a molekulák  $N_1$  és  $N_2$  számával.

$$\Delta_e S_{id} = k_B \ln W_{1,2} = k_B \ln \frac{N!}{N_1! N_2!} \quad (2.2.26)$$

A termodinamikai valószínűségek logaritmusát fejezzük ki a (0.17)-es Stirling-féle közelítéssel. Ekkor kapjuk, hogy

$$\ln W_{1,2} = N \ln N - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2 \quad (2.2.27)$$

Vegyük figyelembe, hogy  $N = N_1 + N_2$  és írjuk át a fenti egyenletet az alábbi formába

$$\ln W_{1,2} = -N_1 \ln \frac{N_1}{N} - N_2 \ln \frac{N_2}{N} \quad (2.2.28)$$

Az elegyedési entrópia a fenti, valamint a (2.2.25)-ös egyenlet segítségével kifejezhető a molekulák számával:

$$\Delta_e S = -k_B N_1 \ln \frac{N_1}{N} - k_B N_2 \ln \frac{N_2}{N} \quad (2.2.29)$$



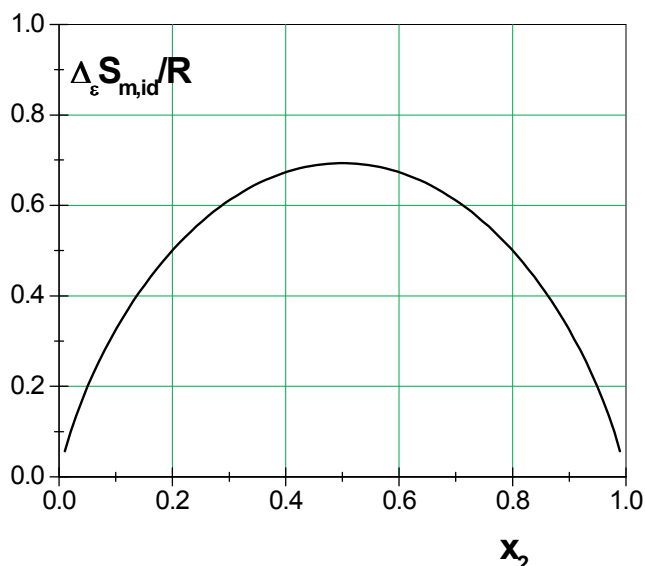
Vegyük észre, hogy az  $N_1 / N$  hányados az 1-es jelű komponens  $x_1$  móltörtje. Ugyanez igaz a 2-es jelű komponensre is. Kiszámíthatjuk egy mól elegy ( $n = (N_1 + N_2) / N_{Av}$ ) képződésével járó entrópia-növekedést is. Ez utóbbi a  $\Delta_e S_m$  **moláris elegyedési entrópia**:

$$\Delta_e S_m = \frac{\Delta_e S}{N_1 + N_2} \cdot N_{Av} \quad (2.2.30)$$

A fenti két összefüggésből rögtön következik a moláris elegyedési entrópia függése a móltörtektől:

$$\Delta_e S_m = \Delta_e S_{m,id} = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (2.2.31)$$

Miután a (2.1.6)-os összefüggés levezetésénél feltételeztük, hogy a rács merev falú cellákból áll, és a molekulák közötti kölcsönhatásoktól eltekintettünk, az eredmény az ideális elegy képződésének moláris entrópia-változását adja meg, amit a továbbiakban  $\Delta_e S_{m,id}$ -el jelölünk.



**2.2.2 ábra:** Az ideális elegy  $R$  egységben mért moláris elegyedési entrópiája az összetétel függvényében.

A fenti összefüggésből kiolvasható, hogy az ideális elegy moláris elegyedési entrópiája a teljes összetétel-tartományban pozitív és szimmetrikus az  $x_1 = 0,5$  tengelyre nézve, ahogy azt a 2.2.2 ábra mutatja. A szimmetrikus viselkedés annak a következménye, hogy a legegyszerűsebb keveredés csak a komponensek azonos mennyiségénél képzelhető el.

A (2.2.31)-es összefüggés alapján megadhatjuk az  $n_1$  és  $n_2$  mól komponenst tartalmazó ideális elegy elegyedési entrópiáját is:

$$\Delta_e S_{id} = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (2.2.32)$$

Az elegyedési entrópiával kapcsolatos eredmények fontos szerepet játszanak a 6. fejezetben, ahol elegyek és oldatok fizikai-kémiai tulajdonságait ismertetjük.

### 2.2.3 Az entrópia, mint a rendezetlenség mértéke

Ha a termikus entrópiát vizsgáljuk, akkor megállapíthatjuk, hogy alacsony hőmérsékleten (kis entrópiájú állapotban) az energia eloszlása a rendelkezésre álló energiaszinteken rendezettebb, mert az alacsony energiájú szintek vannak csaknem teljes egészében betöltve<sup>1</sup>. A hőmérséklet növelésével (a nagyobb entrópiájú állapotban) az energia sokkal szabálytalanabban oszlik meg a jóval több energiaszint között.

Az entrópia és a rendezetlenség kapcsolata jóval szemléletesbben mutatkozik meg a konfigurációs entrópiánál. A polimerlánc kovalens kötéseit körüli szabad rotációnak szobahőmérsékleten nincs akadálya. Az igen nagyszámú rotációs lehetőség miatt a makromolekula igen sokféle, folyton változó térszerkezetet vehet fel, anélkül, hogy a vegyértékszögek, vagy a kötéstávolságok megváltoznának. A gumi és más rugalmas polimer hajlékonysága a makromolekulák térszerkezete labilitásának következménye.

Szemeljünk ki egy hálóláncot. Jellemezzük ennek térszerkezetét a kezdő- és végpontját összekötő vektor hosszával. Ezt láncvégtávolságnak nevezzük. A hajlékonyláncú óriásmolekula makroállapotát a láncvégtávolsággal jellemezhetjük



**A)** ehhez a nyújtott lánchoz csak egyféle térszerkezet tartozik:  $W=1$



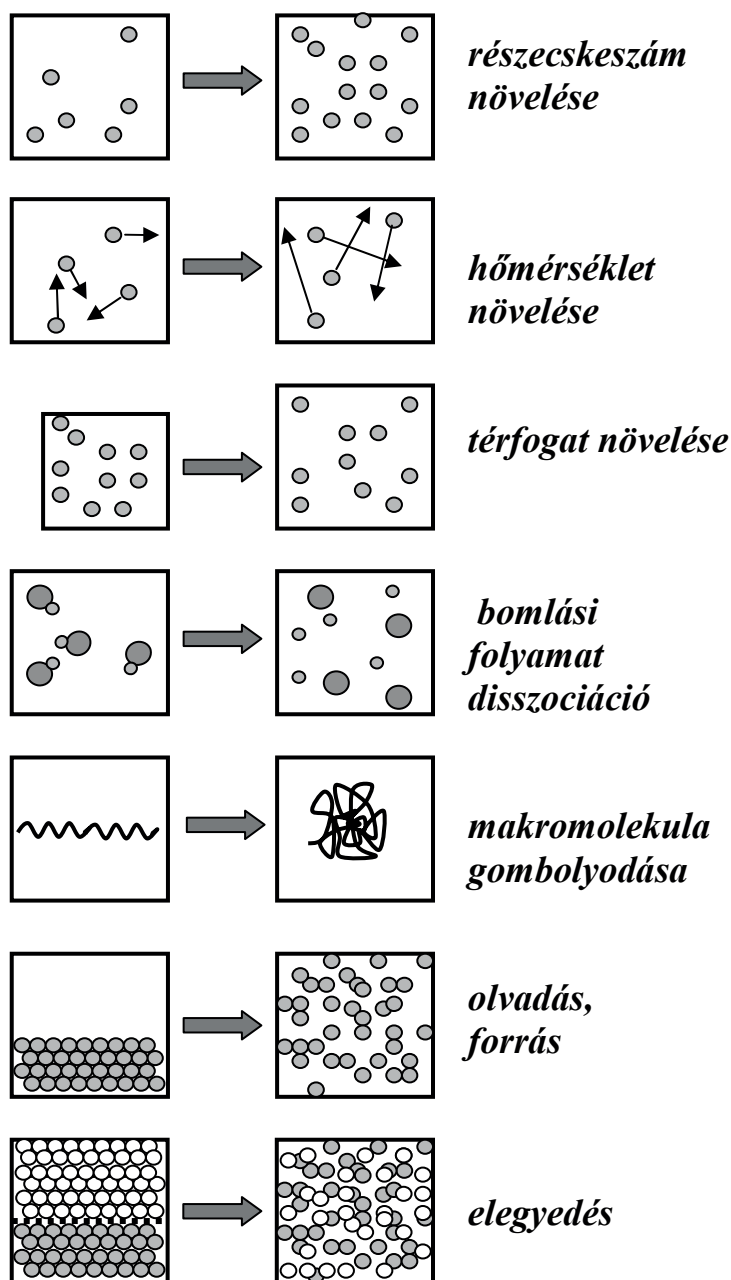
**B)** ehhez a lánchoz sokféle térszerkezet tartozik:  $W \gg 1$   
(itt csak hármat rajzoltunk le)

**2.2.3 ábra:** Hajlékonyláncú lineáris óriásmolekula szabályos és szabálytalan térszerkezete. A körök a lánc kezdő és végpontját jelölik.

Adott láncvégtávolság több különböző térszerkezettel valósítható meg. Egy adott láncvégtávolsághoz (makroállapothoz) tartozó térszerkezetek száma a mikroállapotok számával egyezik meg. Arra vagyunk kíváncsiak, hogy melyik makroállapothoz tartozik a legtöbb mikroállapot, azaz hol a legnagyobb a konfigurációs entrópia. Ha a teljesen nyújtott cikk-cakk szerkezetű láncot nézzük (2.2.3 A ábra), akkor azt mondhatjuk, hogy a maximális láncvégtávolság csak egyféleképpen valósítható meg,  $W=1$ . Ahogy csökken a láncvégtávolság (2.2.3 B ábra), a térszerkezetek száma (a mikroállapotok száma) rohamosan növekszik. A legtöbb mikroállapot, azaz a legnagyobb konfigurációs entrópia a nyújtott láncnál lényegesen kisebb láncvégtávolsághoz tartozik. Ez a termodinamika II. főtétele szerint azt jelenti, hogy a makromolekulák nyugalmi egyensúlyi állapotában a hálóláncok véletlenszerűen összezsavarodott gombolyag-szerű térszerkezetet vesznek fel. A feszítetlen

<sup>1</sup> Az energia eloszlásáról a 2.3 és a 2.3.1 fejezetben volt szó.

gumiban lévő makromolekulák tehát szabálytalan gombolyagként vannak jelen. Ha a gumit megnyújtjuk, akkor e gombolyagok láncvégtávolságát növeljük, azaz a mikroállapotok számát csökkentjük. Az entrópia Boltzmann-féle definíciójából következik, hogy a nyújtott láncnak kisebb az entrópiája, mint a feszítetlennek. Ez azt is jelenti, hogy a láncok térszerkezetével kapcsolatos konfigurációs entrópia függ a láncvégtávolságtól, mégpedig úgy, hogy a cikk-cakk szerkezetű rendezett lánc entrópiája kisebb, a rendezetlen gombolyag-szerű láncé pedig nagyobb.



**2.2.4 ábra:** Entrópia növekedéssel járó folyamatok

Beláttuk tehát azt, hogy a molekuláris szintű rendezettség megváltozása maga után vonja az entrópia megváltozását. A rendezetlenség mértékének növekedése a konfigurációs entrópia növekedésével jár együtt.

A halmazállapot változások mindig jelentős mértékű szerkezet változást okoznak.  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on a kristályos jég szerkezete rendezettebb, mint a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os vízé, ebből következik, hogy a jég entrópiája kisebb, mint az ugyanolyan hőmérsékletű vízé. A forrásponton a víz – vízgőz átmenet is az előzőekhez hasonló okok miatt jelentős entrópia növekedéssel jár. A 2.8.2 ábra ábrán mutatjuk be azokat a legfontosabb folyamatokat, amelyeknek során az entrópia növekszik. Összefoglalásként megállapíthatjuk, hogy **entrópia növekedése együtt jár a rendezetlenség mértékének a növekedésével.**

Claude Shannon az információ és az entrópia között teremtett kapcsolatot. Felismerte, hogy a telefonvonalakon történő információáramlást a háttérzaj kedvezőtlenül befolyásolja. A zajban felismerte a rendezetlenség, vagyis az entrópia megnyilvánulását, amivel szemben a jel képviseli a rendet. Shannon információ elméletében az entrópia ellentételeként kezeli az információt és igen gyakran ezt negatív entrópiának, **negentrópiának** nevezi. **A termodinamika második főtétele** tehát felfogható akár az entrópiában bekövetkező növekedésként, akár **a rendszer információ tartalmának csökkenéseként.** Maxwell a következő gondolat kísérlettel tette világossá az entrópia és az információ kapcsolatát. Képzeljünk el egy olyan részekre osztott edényt, amelyben a két részt egy csapóajtó választja el. Ezt a csapóajtót egy különleges képességű démon, az ún. **Maxwell démon** kezeli. Tételezzük fel, hogy kezdetben mindkét térfélen azonos hőmérsékletű gáz van. A Maxwell démon különleges képessége abban mutatkozik meg, hogy érzékelni tudja molekulák sebességét. A bal oldali térfélről jövő gyors molekulák előtt kinyitja a csapóajtót, így azokat átengedi a jobb oldali térfélbe. Ha pedig jobbról egy lassú molekula érkezik, akkor azt átengedi a baloldalra. Így a jobb oldali részben felszaporodnak a gyors molekulák, a bal oldaliban pedig a lassúak. Ez azt is jelenti, hogy a kezdetben azonos hőmérsékletű térrész hőmérsékleti egyensúlya megbomlik. A bal oldali térrész lehűl, a jobb oldali pedig felmelegszik. Éppen az ellenkezője történik annak, amit a hétköznapi tapasztalataink és az entrópia törvény alapján várunk. A teljes rendszer entrópiája csökken, ugyanakkor molekuláris rendszerre vonatkozó információ mennyisége nő, mivel a démon egyesével méri a molekulák sebességét.

### 2.2.4 Ingadozási jelenségek

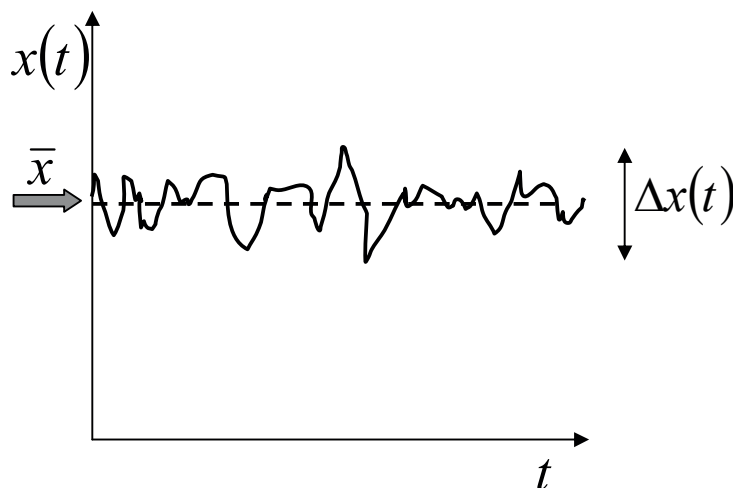
Az egzakt megbízható termodinamikai leíráshoz hozzátartozik annak a két kérdésnek a megválaszolása, hogy

- milyen mérettől kezdve tekinthetünk egy rendszert homogénnek, továbbá
- milyen pontosan határozhatjuk meg egy adott termodinamikai mennyiség értékét.

E két kérdésre adható válasz szorosan összefügg azzal, hogy milyen mértékben tér el egy termodinamikai mennyiség pillanatnyi értéke az átlagos (legvalószínűbb) értékétől és miként függ az eltérés mértéke a rendszer méretétől, vagy alkotóinak számától. Nehéz a természetben olyan jelenséget találni, amelynek számszerű jellemzői ne mutatnának kisebb-nagyobb ingadozásokat. Ezek az ingadozások értékes információkat tartalmaznak, és tanulmányozásuk új felismerésekhez vezethet.

Az előző fejezetekben beláttuk, hogy a termodinamikai valószínűség értéke annál nagyobb, minél több molekula építi fel a rendszert. Ha kellően kis térfogatú rendszert vizsgálunk, akkor a termodinamikai valószínűség is kisebb lesz és egyre nagyobb valószínűséggel fordulhatnak elő a maximálisnál kisebb gyakoriságú állapotok. A kisebb gyakoriságú állapotokhoz kisebb entrópia tartozik, más szavakkal, amíg az egész rendszer egyensúlyban van, annak egy kellően kis része kimozdulhat az egyensúlyi állapotból. Statisztikus módszerekkel meg lehet határozni azt a határt, ahol az egyensúlytól való eltérés jelentőssé válik.

A továbbiakban általánosságban keressük a választ a fenti kérdésekre. Vizsgáljuk meg egy  $x$ -el jelölt, tetszőleges termodinamikai mennyiség időbeli változását. Ennek pillanatnyi értéke az átlagértéke körül ingadozik, ahogy azt a 2.2.5 ábra mutatja. Átlagtól való eltérést **fluktuációnak** (ingadozásnak) nevezzük.



**2.2.5 ábra:** Az  $x$  jelű mennyiség időbeli ingadozása az átlagos értéke körül.

Az ingadozás mértékét jellemezhetjük úgy, hogy minden időpontban lemérjük az  $\bar{x}$  átlagtól való eltérésnek  $\Delta x(t)$ -vel jelölt értékét,

$$\Delta x(t) = x(t) - \bar{x} \quad (2.2.33)$$

majd képezzük ennek időbeli átlagát. Tegyük fel, hogy  $n$  számú mérést végeztünk. Ekkor az ingadozás átlaga az alábbi módon határozható meg:

$$\langle \Delta x(t) \rangle = \frac{1}{n} \sum_i^n (\Delta x_i) \quad (2.2.34)$$

Mivel az átlagtól pozitív és negatív irányú eltérések egyformán valószínűek, ezért kellő számú mérés esetén az ellentétes előjelű kitérések számának azonossága miatt az ingadozások átlaga nagy valószínűséggel zérus lesz:  $\langle \Delta x(t) \rangle = 0$ . Másképpen kell tehát eljárunk. Az ellentétes előjelű mennyiségek egymást kompenzáló hatását úgy küszöbölhetjük ki, ha nem az átlagtól való eltéréseket, hanem ezek négyzetét átlagoljuk:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_i^n (\Delta x_i^2) \quad (2.2.35)$$

Ez a mennyiség már kismértékű ingadozás esetén is pozitív:  $\langle \Delta x^2(t) \rangle > 0$ .

Jellemezzük az ingadozás mértékét a **relatív fluktuációval**, amelyet az alábbi módon definiálunk:

$$\sigma_x = \frac{\langle (\Delta x)^2 \rangle^{1/2}}{\bar{x}} \quad (2.2.36)$$

A fluktuáció mértékéből következtethetünk mérésünk pontosságára. A relatív fluktuáció ugyanis az elérhető legnagyobb mérési pontosságot adja meg.

Egy másik lehetőség, ha a különböző nagyságú ingadozásokat a relatív gyakoriságuk függvényében adjuk meg. Ezt az eloszlásfüggvényt úgy rajzolhatjuk meg, hogy nagyság szerint sorba rakjuk  $\Delta x(t)$  értékeit, majd megszámloljuk azt, hogy adott nagyságú pozitív, vagy negatív irányú eltérések milyen gyakorisággal fordulnak elő. A  $P(\Delta x)$  függvény az ingadozások eloszlásfüggvénye. Mivel az ellentétes irányú eltérések azonos valószínűséggel fordulnak elő ezért a  $P(\Delta x)$  függvény szimmetrikus az  $x=0$  tengelyre nézve. Az ingadozások  $\langle \Delta x^2 \rangle$  négyzetátlaga a  $P(\Delta x)$  valószínűségi eloszlásfüggvény segítségével meghatározható. A (0.19)-es valószínűség számítási szabály szerint ugyanis:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta x)^2 P(\Delta x) d(\Delta x) \quad (2.2.37)$$

A továbbiakban egy elszigetelt termodinamikai rendszer kis térrészében vizsgáljuk meg az  $x$  mennyiség ingadozását. Ha  $x$  értéke megegyezik a teljes rendszerre vonatkoztatott  $\bar{x}$  átlagos értékkel, akkor a kiszemelt térrész a termodinamikai egyensúly állapotában van, azaz entrópiája maximális  $S(x = \bar{x}) = S_{\max}$ . A fluktuációk következtében a részrendszer kimozdul az egyensúlyi állapotából, azaz entrópiája csökken  $S(x \neq \bar{x}) < S_{\max}$ . Ha

az ingadozás mértéke sokkal kisebb, mint maga a mennyiség, azaz  $\Delta x \ll \bar{x}$ , akkor az entrópia függvény az  $S(x = \bar{x}) \equiv S_{\max}$  egyensúlyi hely környezetében sorba fejthető:

$$S(x) \equiv S_{\max} + \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)_e \Delta x + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right)_e (\Delta x)^2 + \dots + \quad (2.2.38)$$

A sorfejtést a másodrendű tagokig elvégezve, valamint figyelembe véve azt, hogy az entrópia függvény első deriváltja az egyensúlyi állapotban zérus (maximum hely), a fenti egyenlet az alábbi módon írható át:

$$S(x) \equiv S_{\max} + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right)_e (\Delta x)^2 \quad (2.2.39)$$

Vezessük be a második deriváltra az alábbi jelölést:

$$\beta = - \left( \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right)_e \quad (2.2.40)$$

A  $\beta$  jelű mennyiségről tudjuk, hogy az entrópia maximum jellege miatt csak pozitív lehet. A fenti két egyenlet összevetéséből következik, hogy

$$S(\Delta x) \equiv S_{\max} - \frac{\beta}{2} (\Delta x)^2 \quad (2.2.41)$$

A (2.2.4)-es Boltzmann egyenlet összefüggést teremt az entrópia és a termodinamikai valószínűség között, ezért a fenti egyenletet kifejezhetjük a termodinamikai valószínűség segítségével.

$$W(\Delta x) = \exp \left[ \frac{S(\Delta x)}{k_B} \right] = \exp \left[ \frac{S_{\max}}{k_B} - \frac{\beta}{2k_B} (\Delta x)^2 \right] \quad (2.2.42)$$

Mivel a termodinamikai valószínűség az  $x$  állapot megvalósíthatóságának számát jelenti, ha ezt elosztjuk az összes lehetséges esetek  $\Omega$  számával, akkor a matematikai valószínűséget kapjuk meg.  $P(\Delta x) = W(\Delta x) / \Omega$ . A (2.2.42)-es egyenlet a matematikai valószínűséggel kifejezve:

$$P(\Delta x) = \frac{1}{\Omega} \exp \left[ \frac{S_{\max}}{k_B} - \frac{\beta}{2k_B} (\Delta x)^2 \right] = \frac{1}{\Omega} \exp \left[ \frac{S_{\max}}{k_B} \right] \cdot \exp \left[ - \frac{\beta}{2k_B} (\Delta x)^2 \right] \quad (2.2.43)$$

Vegyük észre, hogy a fenti függvény a  $\Delta x$  nagyságú ingadozások Gauss típusú valószínűségi sűrűségfüggvénye.

$$P(\Delta x) = konst \cdot \exp \left[ - \frac{\beta}{2k_B} (\Delta x)^2 \right] \quad (2.2.44)$$

A konstans értékét a valószínűségek összegére vonatkozó

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(\Delta x) d(\Delta x) = 1 \quad \text{és} \quad \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (2.2.45)$$

a feltétel határozza meg. A fenti két összefüggésből következik, hogy

$$P(\Delta x) = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi \cdot k_B}} \cdot \exp\left[-\frac{\beta}{2k_B} (\Delta x)^2\right] \quad (2.2.46)$$

A valószínűségi sűrűségfüggvény ismeretében, a (2.2.37)-es összefüggés segítségével meghatározhatjuk a  $\Delta x(t)$  mennyiség négyzetátlagát. Eredményül kapjuk:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta x)^2 P(\Delta x) d(\Delta x) = \frac{k_B}{\beta} \quad (2.2.47)$$

Vonjuk össze a (2.2.46)-os és (2.2.47)-es kifejezéseket.

$$P(\Delta x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle (\Delta x)^2 \rangle}} \cdot \exp\left[-\frac{(\Delta x)^2}{2 \langle (\Delta x)^2 \rangle}\right] \quad (2.2.48)$$

A fenti összefüggésből következik, hogy a különböző nagyságú ingadozások gyakorisága a **Gauss függvény** szerint változik.  $P(\Delta x)$  függvény maximuma annál élesebb, minél kisebb  $\langle (\Delta x)^2 \rangle$ .

A (2.2.47)-es egyenletből megállapítható, hogy a fluktuáció mértékét az entrópia második deriváltja határozza meg:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{k_B}{\beta} = -\frac{k_B}{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right)_e} \quad (2.2.49)$$

Most már  $x$ -nek konkrét jelentést is adhatunk. Vizsgáljuk meg először a hőmérséklet fluktuációját.

$$\langle (\Delta T)^2 \rangle = \frac{k_B}{\beta} = -\frac{k_B}{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2}\right)_e} \quad (2.2.50)$$

Határozzuk meg a másodrendű parciális derivált értékét:



$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2}\right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{T}{T} \cdot \frac{\partial S}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \cdot \frac{\partial Q}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{C_V}{T}\right) = \frac{C_V}{T^2} \quad (2.2.51)$$

A fenti két egyenlet összevetéséből következik, hogy a hőmérséklet-fluktuáció mértékét a hőkapacitás és a hőmérséklet négyzetének hányadosa határozza meg.

$$\langle (\Delta T)^2 \rangle = \frac{k_B T^2}{C_V} \quad (2.2.52)$$

Mivel tökéletes gáznál  $C_V = \frac{3}{2} N k_B$ , ezért a hőmérséklet relatív fluktuációja, ami

$$\frac{\langle (\Delta T)^2 \rangle}{T^2} = \frac{2}{3} \frac{T}{N}, \quad N \text{ igen nagy értéke miatt elhanyagolhatóan kicsi.}$$

Hasonló módon határozhatjuk meg a többi termodinamikai mennyiség ingadozását. A 2.2 táblázatban négy különböző termodinamikai mennyiség fluktuációját mutatjuk be. A táblázatban megadjuk az entrópia második deriváltjának mérhető mennyiségekkel kifejezett értékét is.

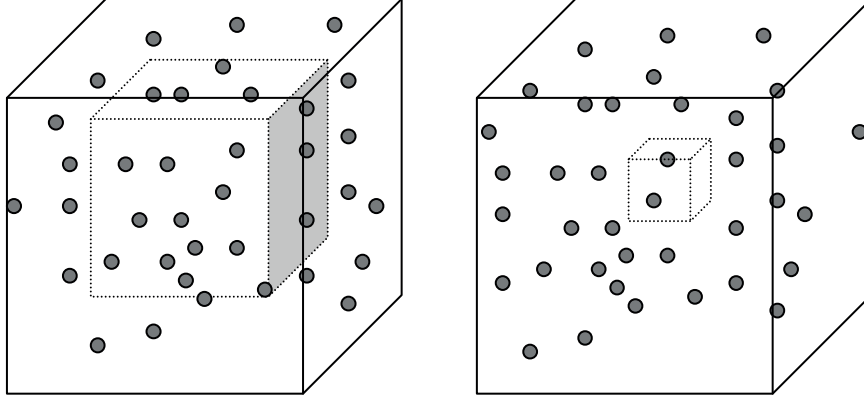
**2.2 Táblázat:** A fluktuációk négyzetátlagának és az entrópia második deriváltjainak kapcsolata mérhető mennyiségekkel

$x$	$\langle (\Delta x)^2 \rangle$	$\beta$	$\frac{k_B}{\beta}$
$T$	$\langle (\Delta T)^2 \rangle$	$-\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2}\right)_e$	$\frac{k_B T^2}{C_V}$
$V$	$\langle (\Delta V)^2 \rangle$	$-\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_e$	$-k_B T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$
$N$	$\langle (\Delta N)^2 \rangle$	$-\left(\frac{\partial^2 S}{\partial N^2}\right)_e$	$-\frac{k_B T N^2}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$
$E$	$\langle (\Delta E)^2 \rangle$	$-\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_e$	$k_B T^2 \cdot C_V$

Az ingadozási jelenségek elmélete megteremtette a lehetőségét annak, hogy a fluktuációk mérésével termodinamikai mennyiségeket határozzunk meg.

### 2.2.4.1 A részecskeszám és az energia ingadozásának függése a molekulák számától

A továbbiakban vizsgáljuk meg a részecskeszám fluktuáció mértékét. Vegyünk egy adott térfogatú térrészt, amelyben időátlagban  $\bar{N}$  számú molekula található.



**2.2.6 ábra:** Kisebb térrészben nagyobb a molekulák számának a fluktuációja, mint nagyobb térfogatban.

A molekulák száma a vizsgált térfogat nagyságától függ. Minél nagyobb ez a térfogat, annál több molekula van a térrészben. Ha a vizsgált térrész kicsi, azaz  $\bar{N}$  kis szám, akkor a térrészbe repülő és onnan kirepülő molekulák miatt a térrészben lévő molekulák  $N$  száma eltérhet az átlagostól. Ez az eltérés annál nagyobb, minél kisebb  $\bar{N}$ , azaz minél kisebb a vizsgált térfogat. Jellemezzük az adott térfogatban a molekulák számának fluktuációját a  $\Delta N = N - \bar{N}$  mennyiséggel. Ennek relatív megváltozása  $\langle (\Delta N)^2 \rangle^{1/2} / \bar{N}$ , érzékeny a térfogat nagyságára. Kis térfogatban, kevés számú molekulánál, a részecskeszám relatív fluktuációjának a változása nagyobb, mint nagyobb térfogatban, több molekulánál.

Határozzuk meg, hogy a tökéletes gáznál hogyan függ a relatív fluktuáció mértéke a térfogattól, illetve az abban lévő molekulák átlagos számától. A 2.2 táblázat adatai alapján:

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = -\frac{k_B T N^2}{V^2} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (2.2.53)$$

Tökéletes gáznál a térfogat nyomás szerinti deriváltja izoterm körülmények között

$$\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{N k_B T}{p^2} = -\frac{V^2}{N k_B T} \quad (2.2.54)$$

A fenti két egyenlet összevetéséből következik, hogy:

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = N \quad (2.2.55)$$

Ebből kifejezhetjük a részecskeszám relatív fluktuációját, amely fordítottan arányos a molekulák számának négyzetgyökével:

$$\frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle^{1/2}}{N} = \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (2.2.56)$$

Az 2.3 táblázatban különböző molekulaszám feltételezése mellett számítottuk ki és mutatjuk be a relatív fluktuációt. Ha egyáltalán nincs ingadozás, akkor a relatív fluktuáció értéke zérus.

**2.3 Táblázat:** A relatív fluktuáció és a molekulák számának kapcsolata

$N$	$\frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle^{1/2}}{N}$
4	1/2
25	1/5
100	1/10
$10^4$	1/100
$10^{24}$	$10^{-12}$

A táblázat adatai jól mutatják, hogy ha olyan kis térfogatot vizsgálunk, amelyben kevés számú molekula van, akkor a fluktuáció jelentőse válik. Minél kevesebb molekulát tartalmaz a térrész, a fluktuáció annál jelentősebb.

Más mennyiség fluktuációját is megvizsgálhatjuk. Az energia relatív fluktuációja a 2.1 táblázat alapján:

$$\frac{\langle (\Delta E)^2 \rangle^{1/2}}{\langle E \rangle} = \left( \frac{k_B T^2 \cdot C_V}{\langle E \rangle^2} \right)^{1/2} = \left( \frac{3/2 \cdot k_B^2 T^2}{\langle \varepsilon \rangle^2} \right)^{1/2} \cdot N^{-1/2} \quad (2.2.57)$$

A fenti összefüggésnél figyelembe vettük azt, hogy a tökéletes gáz hőkapacitása  $C_V = 3/2 \cdot N k_B$  és a rendszer átlagos energiájának a kapcsolata az egyedi molekulák átlagos energiájával:  $\langle E \rangle = N \langle \varepsilon \rangle$ .

A (2.2.57)-ös kifejezés szerint az energia ingadozásának mértéke is a rendszerben lévő molekulák számától függ. A rendszer méretének növekedésével csökken. Makroszópikus rendszereknél, ahol a részecskeszám igen nagy, a fluktuáció mértéke igen kicsi, például  $N = 10^{22}$  számú molekulánál a fluktuáció mértéke  $10^{-11}$ , ami észrevehetetlenül kicsi. Ez azt is jelenti, hogy makroszópikus rendszernél eltekinthetünk az energia ingadozásaitól, és értékét állandónak vehetjük:  $\langle E \rangle = U$ .

A fenti két példából következik, hogy makroszópikus rendszereknél a fluktuációktól eltekinthetünk.

A modern szerkezetvizsgálati eszközök gyakran alkalmaznak fény-, röntgen- és neutronszerkezetvizsgálati technikákat. Ezekkel igen kistérfogatú térrész viselkedése tanulmányozható. Mivel a molekulák száma (koncentrációja) az optikai tulajdonságokat befolyásolja, ebből következik, hogy a fény-, röntgen-, vagy éppen a neutron sugárzás optikai tulajdonságainak mérésével, a molekulák számának ingadozása mérhető. Ennek ismeretében, például az izoterm kompresszibilitás meghatározható.



***Peter Debye (1884-1966) holland fiziko- kémikus***

*A Müncheneri egyetemen szerzett doktorátusa után a Zürichi-, Utrechti-, Göttingeni-, majd Lipcsei Egyetemen tanított. Ezt követően a lipcsei Vilmos Császár Elméleti Fizikai Kutatóintézet igazgatója lett. 1940-től nyugdíjba vonulásáig vezette a Cornell Egyetem kémia tanszékét. Debye első fontos kutatása dipólusos anyagok szerkezetének és tulajdonságainak vizsgálatával kezdődött. 1916-ban kimutatta, hogy szilárd anyagok porállapotban is alkalmasak a kristályszerkezet röntgensugarakkal történő feltérképezésére. 1936-ban Nobel-díjat kapott a poláros molekulákkal, a röntgensugarak diffrakciójával és a gázok fényszórásával kapcsolatos vizsgálataiért.*

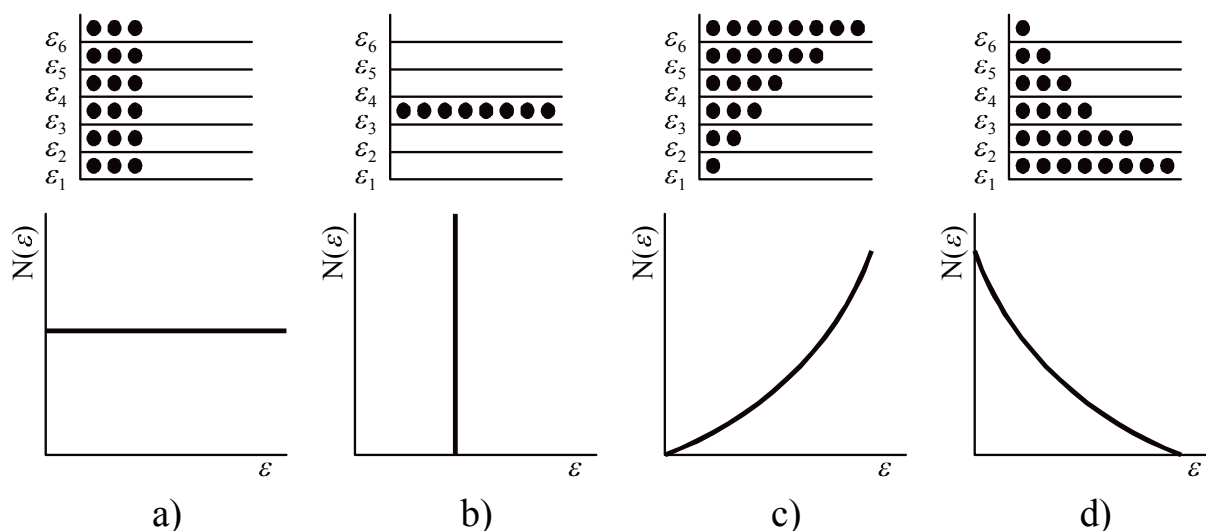
## 2.3 Az energia molekulák közötti eloszlása, kanonikus sokaságnál.

A termodinamikai rendszer leírásánál egyik alapvető kérdés, hogy adott hőmérsékleten a zéruspont-energiához viszonyított energiatöbblet hogyan oszlik meg a részecskék között. Problémát jelent az, hogy a molekulák ütközéseik során állandóan változtatják energiájukat. Egy kiragadott részecske energiája az ütközés után hol nagyobb, hol kisebb lesz, mint előtte volt. Az is előfordul, hogy az ütközés során a molekula úgy változtatja meg az irányát, hogy eközben a mozgási energiája nem változik meg. Ilyenkor ez az energia a molekula egyik szabadsági fokáról (például a felfelé történő haladási irányáról) egy másik szabadsági fokára (például valamelyik vízszintes irányban történő haladó mozgásra) tevődik át.

Termikus jelenségek molekuláris szintű leírásánál abból a kvantumelméleti tételből indulunk ki, hogy minden egyes részecske (amelynek mozgása meghatározott térfogatra van korlátozva) energiája csak diszkrét értékkel változhat. Abszolút zérus fokon a termikus energia is zérus, a molekulák a legkisebb energiájú állapotban, az un. alapállapotban vannak. Az alapállapothoz tartozó teljes energiát nevezzük zéruspont-energiának. Ha a makroszkópos rendszer hőmérsékletét emeljük, ez azt jelenti, hogy a molekulák energiáját növeljük. Ennek következtében részecskék most már nem lehetnek mind az alapállapotban, hanem kisebb-nagyobb hányaduk - diszkrét energia egységek felvételével - magasabb energiaszintre kerül. A termikus jelenségek statisztikus leírásának alapproblémája, hogy adott hőmérsékleten, tehát a zéruspont-energiához viszonyított adott energiatöbblet esetén, ez a többlet energia hogyan oszlik el a részecskék között. Mivel az ütközések miatt a molekulák osztozkodása a makroszkopikusan adott energián pillanatról-pillanatra változik, ezért helyesebb azt vizsgálni, hogy hosszú idő átlagában a részecskék hogyan népesítik be a rendelkezésre álló diszkrét energiaszinteket. Szaknyelven szólva: milyen az atomok vagy molekulák energia-eloszlása.

Szemléltessük a lehetséges eloszlásokat szintvonalakkal és golyókkal. A 2.3.1 ábrán látható vízszintes vonalak mindegyike egy-egy energiaszintnek felel meg, a vonalakon lévő golyók pedig a kérdéses szinten lévő részecskéket jelképezik.

Igen sokféleképpen osztozkodhatnak a részecskék a rendelkezésre álló energián, azaz sokféle energiaeloszlás képzelhető el. A 2.3.1 ábra mutat néhány lehetséges eloszlás típusát.



**2.3.1 ábra:** Néhány lehetséges energia-eloszlás  
 $N(\varepsilon)$  jelöli az  $\varepsilon$  nagyságú energiával rendelkező részecskék számát

A 2.3.1. a ábra olyan energia eloszlást mutat amelynél az adott energiájú részecskék száma független az energiától. Mindegyik energiaszinten azonos számú részecske tartozkodik. A 2.3.1.b eloszlás azt az esetet mutatja, amikor az összes részecskének azonos az energiája. Elképzelhető olyan eloszlás is, mikor kevés számú részecske rendelkezik kis energiával, míg sok részecskének van nagy energiája. Ezt az eloszlást mutatja sematikusán a 2.3.1.c ábra. A 2.3.1.d ábrán ennek az ellenkezője látható. Ahogy növekszik az energia, úgy fogynak a részecskék. Természetesen a fentieken kívül még sok más energia-eloszlás is elképzelhető.

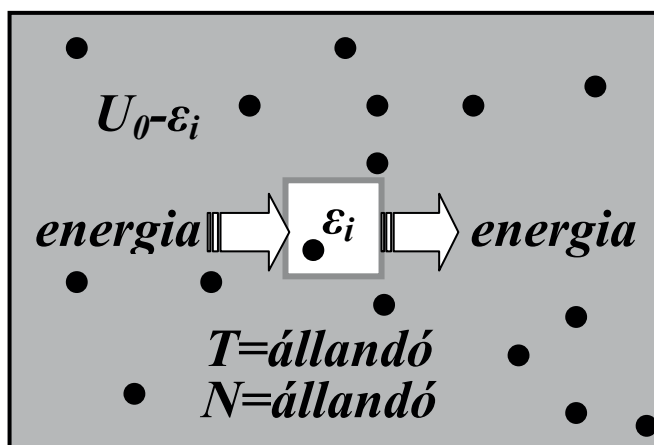
Ha a részecskék között – az ütközések miatt - állandó energia csere játszódik le, úgy hogy közben a teljes energia nem változik meg (elszigetelt rendszer), akkor ez a 2.3.1.a és b eseteket rendkívül valószínűtlenné teszi. Ha feltételezzük ugyanis azt, hogy egy adott időpillanatban minden részecskének ugyanakkora az energiája, akkor is már az első ütközés kimozdítja a részecskék sokaságát ebből az állapotból.

Nem valószínű a c ábrán bemutatott energiaeloszlás sem. Ha a nagyenergiájú részecskéből sok van, a kis energiájúakból pedig kevés, akkor ahhoz, hogy egy nagy energiájú részecske elveszítse energiájának jelentős részét, nagy sok kis energiájú részecske energiáját kellene egy időben növelni. Figyelembe véve, hogy a hármas, vagy annál nagyobb számú ütközések gyakorisága igen kicsi, ennek következtében nagyon valószínűtlen, hogy az energia a c ábrán látható módon osztozzon a részecskék között. Marad tehát a d-hez hasonló energia-eloszlás függvény.

A  $W$  termodinamikai valószínűség meg adja azt, hogy az  $U$  nagyságú makroszkopikus energián a részecskék hányféle módon osztozhatnak. Más szavakkal az  $U$  energiával rendelkező rendszernek  $W$ -számú energia-eloszlása lehetséges. E lehetséges eloszlásokból kell majd kiválasztanunk azt, amely a természetben előfordul. Ehhez ad segítséget Boltzmann elmélete, amely kimondja, hogy a legvalószínűbb, tehát a természetben leggyakrabban kialakuló eloszlás az, amelyet a legtöbb mikroállapottal lehet megvalósítani, amelyre  $W$  értéke maximális.

### 2.3.1 A Boltzmann-eloszlás és az állapotösszeg

A továbbiakban egy környezetével termikus kapcsolatban álló kis rendszert vizsgálunk. Az állandó hőmérsékletű környezetet egy a rendszerünknel jóval nagyobb, és jóval több energiával rendelkező termosztát biztosítja. A teljes rendszer, ami magában foglalja a kis rendszert és a termosztátot  $U_0$  nagyságú energiával rendelkezik. Tegyük fel, hogy a kis rendszerben egyetlen molekula van. Vizsgáljuk meg azt, hogy milyen valószínűséggel rendelkezhet ez a molekula éppen  $\varepsilon_i \ll U_0$  nagyságú energiával. A teljes rendszer pillanatnyi állapota a mikroállapotok számával jellemezhető. A mikroállapotok számát jelöljük  $W(N, U_0)$ -val.



**2.3.2 ábra:** Energiacsere a kis rendszer és nagyméretű környezete között.

Annak a valószínűsége, hogy egy molekula éppen  $\varepsilon_i$  nagyságú energiával rendelkezzen arányos azon mikroállapotok számával, amelyeknél a rendszer többi  $N-1$  molekulájára összesen  $U - \varepsilon_i$  nagyságú energia jut.

$$P(\varepsilon_i) \propto W(N-1, U_0 - \varepsilon_i) \quad (2.3.1)$$

A mikroállapotok száma ebben az esetben,  $W(N-1, U_0 - \varepsilon_i)$ . Hasonlóképpen fejezhetjük ki annak a valószínűségét, hogy a molekulánk  $\varepsilon_2$  nagyságú energiával rendelkezzen:

$$P(\varepsilon_2) \propto W(N-1, U_0 - \varepsilon_2) \quad (2.3.2)$$

A mikroállapotok száma ebben az esetben  $W(N-1, U_0 - \varepsilon_2)$ . Az ismeretlen arányossági tényező kiküszöbölése érdekében képezzük a két valószínűség hányadosát.

$$\frac{P(\varepsilon_1)}{P(\varepsilon_2)} = \frac{W(N-1, U_0 - \varepsilon_1)}{W(N-1, U_0 - \varepsilon_2)} = \frac{W(U_0 - \varepsilon_1)}{W(U_0 - \varepsilon_2)} \quad (2.3.3)$$

Az előző fejezetben láttuk, hogy a termodinamikai valószínűség kifejezhető az entrópiával. Így a valószínűségek hányadosát a (2.2.4)-es Boltzmann egyenlet segítségével kifejezhetjük az entrópiák különbségével:



$$\frac{P(\varepsilon_1)}{P(\varepsilon_2)} = \frac{\exp\left[\frac{S_1(U_0 - \varepsilon_1)}{k_B}\right]}{\exp\left[\frac{S_2(U_0 - \varepsilon_2)}{k_B}\right]} = \exp\left[\frac{S_1(U_0 - \varepsilon_1)}{k_B} - \frac{S_2(U_0 - \varepsilon_2)}{k_B}\right] \quad (2.3.4)$$

Mivel az egy részecskére jutó  $\varepsilon$  energia sokkal kisebb, mint a rendszer teljes energiája,  $\varepsilon \ll U_0$ , ezért képezhetjük  $S(U - \varepsilon)$  függvény Taylor sorát az  $S(U)$  környezetében. A sorbafejtéssel megállhatunk a második tagnál:

$$S(U_0 - \varepsilon) = S(U_0) - \varepsilon \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right) = S(U_0) - \frac{\varepsilon}{T} \quad (2.3.5)$$

A fenti egyenletet behelyettesítve a valószínűségek hányadosára vonatkozó kifejezésbe, kapjuk, hogy:

$$\frac{P(\varepsilon_1)}{P(\varepsilon_2)} = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}\right)}{\exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{k_B T}\right)} \quad (2.3.6)$$

A (2.3.6)-os egyenlet jobb oldalán tört alakban álló exponenciális kifejezéseket **Boltzmann faktornak** nevezzük. Ennek segítségével levonhatjuk azt a következtetést, hogy bármely  $\varepsilon$  nagyságú energiával rendelkező részecske előfordulásának relatív gyakoriságára a Boltzmann faktorról arányos:

$$P(\varepsilon) = \frac{1}{Z_1} \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \quad (2.3.7)$$

ahol az arányossági tényezőt  $1/Z_1$ -vel jelöltük. Ennek értékét meghatározhatjuk, abból a feltételből, hogy a valószínűségek összegének egyet kell adni:

$$\sum_i P(\varepsilon_i) = \frac{1}{Z_1} \cdot \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right) = 1 \quad (2.3.8)$$

ahol az összegzés az összes lehetséges  $\varepsilon_i$  energiájú állapothoz tartozó Boltzmann faktorra vonatkozik. A fenti egyenletből rögtön következik, hogy a  $Z_1$ -el jelölt mennyiség értéke:

$$Z_1 = \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right) \quad (2.3.9)$$

A Boltzmann faktorokból képzett fenti összeget **állapotösszegnek** nevezzük. Ha többféle szerkezethez tartozik ugyanaz az energia, akkor az állapotösszeg kiszámításához az adott

energiájú állapotok számát is figyelembe kell venni<sup>1</sup>. Ha az  $\varepsilon_i$  energiájú állapotok száma  $W(\varepsilon_i)$ , akkor az állapotösszeg

$$Z_1 = \sum_i W(\varepsilon_i) \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{k_B T}\right) \quad (2.3.10)$$

A (2.3.7)-es eloszlásfüggvény, amit a szakirodalomban **Boltzmann-eloszlásnak** neveznek megadja azt, hogy egy a termodinamikai rendszerben milyen valószínűséggel, ill. milyen gyakorisággal fordulhatnak elő olyan molekulák, amelyeknek energiája éppen  $\varepsilon_i$ . Meg kell jegyeznünk, hogy a termodinamikai valószínűség meghatározásánál nem használtuk ki a részecskék konkrét fizikai tulajdonságait, azaz nem foglalkoztunk azzal a kérdéssel, hogy az  $\varepsilon$  nagyságú energia milyen tulajdonságot befolyásol. Így az (2.3.7)-es Boltzmann-eloszlást bármilyen sok szabadsági fokkal jellemzett anyagi rendszer leírásánál használhatjuk.

A következőkben vizsgáljuk meg egy olyan rendszert - a gőz halmazállapotú nátriumot - amelynél a vizsgált hőmérséklet tartományban csak két energiaszint vesz részt az energiacserében. Az alapállapot energiája:  $\varepsilon_a$ , amit  $N_a$  számú atom népesít be. A termikusan gerjesztett állapotban  $N_g$  számú atomnak van egyenként  $\varepsilon_g$  nagyságú energiája. Az atomok teljes száma  $N = N_a + N_g$ . A továbbiakban azt vizsgáljuk, hogy a hőmérséklet változtatása hogyan hat a két energiaszinten lévő atomok megoszlására. Az alapállapothoz és a gerjesztett állapothoz tartozó atomok száma a (2.3.7)-es összefüggés szerint:

$$P(\varepsilon_a) = \frac{N_a(\varepsilon_a)}{N} = \frac{1}{Z} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_a}{k_B T}} \quad P(\varepsilon_g) = \frac{N_g(\varepsilon_g)}{N} = \frac{1}{Z} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_g}{k_B T}} \quad (2.3.11)$$

A fentiekből következik, hogy a kétféle állapotban lévő atomok aránya:

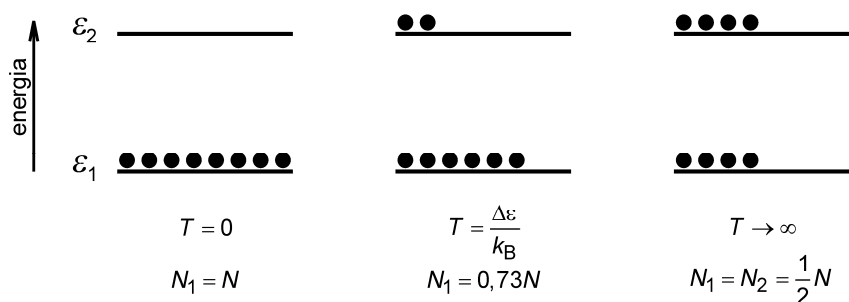
$$\frac{N_g}{N_a} = e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}} \quad (2.3.12)$$

ahol  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_g - \varepsilon_a$  a két energiaszint közti különbséget jelöli.

---

<sup>1</sup> Az  $\varepsilon_0$  legalacsonyabb energiaszint értékét szokás zérusnak venni, így (2.3.9) az alábbi formában írható:

$$Z_1 = 1 + \exp\left(\frac{-\varepsilon_1}{k_B T}\right) + \exp\left(\frac{-\varepsilon_2}{k_B T}\right) + \exp\left(\frac{-\varepsilon_3}{k_B T}\right) + \dots$$



**2.3.3 ábra:** Nyolc nátriumatom megoszlása az alap és a gerjesztett állapot között különböző hőmérsékleteken.

Mivel a részecskék teljes száma  $N_a + N_g = N$ , ezért írhatjuk, hogy

$$N_a = \frac{N}{1 + e^{-\frac{\Delta\epsilon}{k_B T}}} \quad N_g = \frac{N}{1 + e^{+\frac{\Delta\epsilon}{k_B T}}} \quad (2.3.13)$$

A fenti egyenletekből kiderül, hogy igen alacsony hőmérsékleten ( $T \rightarrow 0$ ) minden atom alapállapotban van:  $N_a = N$  és  $N_g = 0$ . Igen magas hőmérsékleten ( $T \rightarrow \infty$ ) a két energiaszintet egyenlő mértékben népesítik be az atomok, mivel:  $N_a = N_g = N/2$ . A közti esetekben a hőmérséklet csökkentésével fokozatosan csökken a gerjesztett állapotban lévő atomok száma.  $T = \Delta\epsilon/k_B$  hőmérsékleten:  $N_a = 0,73N$  és  $N_g = 0,27N$ . A 2.3.3-as ábrán 8 db nátrium atom példáján mutatjuk be a fent említett szélső eseteket. A Boltzmann eloszlás jól példázza, hogy magas hőmérsékleten a részecskék az energiaszinteket csaknem egyenletesen töltik be. A hőmérséklet csökkentésével, a kisebb energiájú szintek betöltési gyakorisága növekszik. Az is jól látszik, hogy mindig akadnak olyan atomok, molekulák vagy részecskék, amelyek az átlagos energia többszörösével rendelkeznek. Ezeknek köszönhető a párolgás vagy az, hogy az aktiválási energiánál kisebb átlagos energiájú közegben is végbemegy kémiai reakció.

### 2.3.2 A legvalószínűbb energiaeloszlás termikusan kölcsönható testeknél

A továbbiakban vizsgáljuk meg, hogy mi történik a mikroállapotok számával, ha két test között lehetővé válik az energiacsere. Arra is kíváncsiak vagyunk, hogy egyformán valószínűek-e az ugyanazon makroállapothoz vezető mikroállapotok.

Az egyszerűség kedvéért tekintsünk két termikusan kölcsönható testet, amelyek azonos számú  $N_A=4$  és  $N_B=4$  részecskéből állnak és melyek között 8 egységnyi energia osztható ( $r_A + r_B = 8$ ). Vizsgáljuk meg a különböző eloszlási lehetőségekhez tartozó mikroállapotokat úgy, hogy  $r_A$  értéket változtatjuk 0-tól  $r_A=8$ -ig. Az így kapott eredményeket a 2.1 táblázatban foglaljuk össze. Az  $A$  és  $B$ -jelű testekre vonatkozó mikroállapotokat,  $W_A$ -t és  $W_B$ -t a (2.3.1) -es összefüggéssel határoztuk meg. A faktoriálisok kiszámításánál figyelembe vettük, hogy  $0!=1$ . A teljes rendszerhez tartozó állapotok számát,  $W_{AB}$ -t, a két test mikroállapotának szorzata adja, mivel az  $A$ -jelű test minden egyes állapotához a  $B$  jelű bármely mikroállapota tartozhat.

$$W_{AB} = W_A W_B \quad (2.3.14)$$

A táblázat adatai alapján jól megfigyelhető, hogy az energia megoszlása jól tükröződik a teljes rendszer mikroállapotainak számában. Ha a két kölcsönható test részecskéi között végbemenő folyamatos energiacserét megengedjük, akkor a rendszer egy adott pillanatban való megfigyelésekor a táblázatban felsorolt 8-féle megoszlás egyikét látjuk. Azt is meg tudjuk mondani, hogy milyen gyakorisággal figyelhetünk meg egy-egy megoszlást. Nézzük például az  $r_A=1$  és  $r_B=7$ -es megoszlást. Ehhez  $W_{AB} = 480$  tartozik. Mivel minden mikroállapot - a megoszlástól függetlenül - azonos valószínűségű, az  $r_A=1$  és  $r_B=7$ -es megoszlás gyakoriságát úgy kapjuk meg, ha elosztjuk  $W_{AB}$ -t az összes lehetséges eloszlások számával 6435-el. A keresett gyakoriság:  $7,45 \cdot 10^{-2}$ . Ehhez hasonlóan, bármelyik megoszlás valószínűségét (relatív gyakoriságát) meghatározhatjuk:

#### 2.4 Táblázat: Mikroállapotok számának változása termikusan kölcsönható rendszernél

$r_A$	$W_A(4, r_A)$	$r_B$	$W_B(4, r_B)$	$W_{AB}(8, r_A)$	$10^2 P(r_A)$
0	1	8	165	165	2,56
1	4	7	120	480	7,46
2	10	6	84	840	13,05
3	20	5	56	1120	17,40
4	35	4	35	1225	19,03
5	56	3	20	1120	17,40
6	84	2	10	840	13,05
7	120	1	4	480	7,46
8	165	0	1	165	2,56
összeg:				6435	1

Jelölje  $P(r_A)$  annak a valószínűségét, hogy a kölcsönható testek között a makroszkopikus energia úgy oszlik meg, hogy az  $N_A$  számú részecskére  $r_A$ , az  $N_B$  számúra pedig  $r_B = 8 - r_A$  energiaegység jut. Ekkor a keresett valószínűség:

$$P(r_A) = \frac{W_{AB}(r_A)}{\sum_{r_A=0}^r W_{AB}(r_A)} \quad (2.3.15)$$

A 2.4 táblázat adataiból jól látszik, hogy **a legnagyobb valószínűség az egyenletes energia eloszláshoz tartozik** ( $r_A=4$ ,  $r_B=4$ ),  $W(4,4)=1225$ . Ez azt is jelenti, hogy az egy molekulára jutó átlagos energia megegyezik a két térfélben ( $r_A/N_A = r_B/N_B = 1$ ). Az egyenletes eloszláshoz,  $P(4)$ -hez és az  $r_A=0$ -ás eloszláshoz,  $P(0)$ -hoz tartozó valószínűségek aránya  $P(4)/P(0) = 7,43$ . Ha növeljük a részecskék számát és a szétosztható energia adagok mennyiségét, akkor a két test közötti egyenletes energia megoszláshoz jóval nagyobb valószínűség tartozik. Ha pl.  $N_A=300$ ,  $N_B=200$  és  $r_A+r_B=100$ , akkor  $W_{AB}$  maximuma  $r_A=60$ -hoz tartozik, azaz most is ahhoz az állapothoz, amelynél az egy részecskére jutó átlagos energia mindkét testnél megegyezik:  $r_A/N_A=r_B/N_B=0,2$ . Ebben az esetben az egyenletes eloszlás valószínűsége  $P(60)$   $10^{33}$ -szor nagyobb, mint pl. a  $P(0)$  állapothoz tartozó valószínűség. Megállapíthatjuk tehát, hogy a két test közti energiacsere során az **egyenletes energia eloszláshoz tartozik a legnagyobb valószínűség, azaz a legtöbb mikroállapot**. A szabad energiacsere következtében a két kölcsönható test molekulái között az energia kiegyenlítődik. A kiegyenlítődési folyamat végén, amikor a hőmérséklet megegyezik, az egy molekulára jutó átlagos energia megegyezik. Vegyük észre, hogy ez az eredmény megegyezik azzal, amit a kinetikus gázelmélet alapján, az (1.2.18)-as összefüggéssel kaptunk.

Ne tévesszen meg bennünket az, hogy a két test termikus kölcsönhatása során az átlagos energia kiegyenlítődéséről beszéltünk. Természetesen ez nem azt jelenti, hogy az egyes testek molekulái mind az átlagos energiával rendelkeznek. Mindegyik testen belül az energia a Boltzmann törvény szerint oszlik el a molekulák között.

Elméleti számítások azt mutatják, hogy a termodinamikai valószínűség eloszlásfüggvényének félérték szélessége  $N^{-1/2}$ -el és  $r^{-1/2}$ -el arányos. Mivel makroszkópos rendszernél mind  $N$ , mind pedig  $r$  igen nagy szám, a legvalószínűbb  $W_{max}$  értéktől az eltérés elhanyagolhatóan kicsi. Ha például 1/60 mól anyagot vizsgálunk, mely  $10^{22}$  számú részecskét tartalmaz, akkor  $N^{-1/2} = 10^{-11}$ . Ez azt jelenti, hogy az egyensúlyi  $M$  makroállapottól rendkívül kismértékben eltérő  $M \pm 10^{-11}$  állapotok is már csak fele olyan gyakoriságúak, mint az  $M$  állapot.  $M$ -től jóval nagyobb mértékben eltérő állapotok megjelenésének a valószínűsége gyakorlatilag nulla.

### 2.3.3 Az állapotösszeg és a termodinamikai mennyiségek kapcsolata

Határozzuk meg egyetlen molekula  $\langle \varepsilon \rangle$  nagyságú átlagos energiáját izoterm körülmények között, állandó térfogat és részecskeszám biztosítása mellett. A vizsgált rendszerünk a 2.3.4 ábrán bemutatott kanonikus sokaság.

A (0.19)-es összefüggés szerint az átlagos energiát az  $\varepsilon_i$  energiák és a hozzájuk tartozó valószínűségek szorzatainak összege adja meg:

$$\langle \varepsilon \rangle = \sum_i \varepsilon_i \cdot P(\varepsilon_i) = \frac{\sum_i \varepsilon_i \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right)}{Z_1} \quad (2.3.16)$$

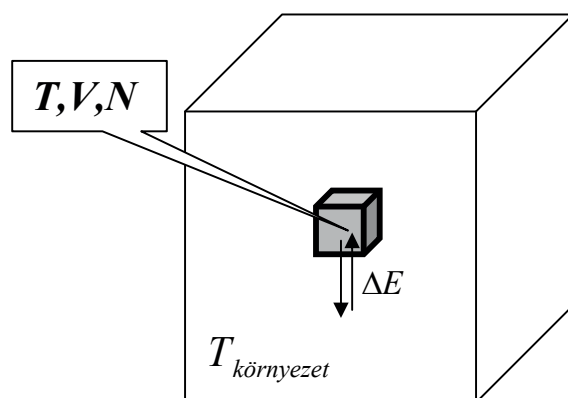
Vegyük észre, hogy a (2.3.9)-es állapotösszeg logaritmusának hőmérséklet szerinti deriváltja az alábbi forma szerint arányos az átlagos energiával:

$$\left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left[ \ln \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right) \right] = \frac{1}{Z_1} \sum_i \frac{\varepsilon_i}{k_B T^2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right) = \frac{1}{k_B T^2} \langle \varepsilon \rangle \quad (2.3.17)$$

A fenti egyenlet alapján az átlagos energia és az állapotösszeg kapcsolata a következő:

$$\langle \varepsilon \rangle = k_B T^2 \cdot \left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial T}\right)_V \quad (2.3.18)$$

Az állapotösszeg az egy fontos statisztikus termodinamikai mennyiség, amelynek segítségével olyan izoterm folyamatokat jellemezhetünk, amelyeknél a térfogat és a részecskeszám nem változik.



**2.3.4 ábra:** A kanonikus sokaság egy kiszemelt része. A nagyméretű környezet az állandó térfogatú és változatlan mennyiségű molekulát tartalmazó térrész hőmérsékletének állandóságát biztosítja.

Az eddigi eredményeink egyetlen kiszemelt molekulára vonatkoztak. A továbbiakban terjesszük ki vizsgálatainkat több kölcsönhatásmentes molekulából álló rendszerre. Több molekula esetén a  $Z_N$  állapotösszeg nem egyezik meg az egyetlen molekula  $Z_1$ -el jelölt állapotösszegével. Ezen állításiunkat a tökéletes gáz példáján igazoljuk.

A kinetikus gázelmélet szerint egyetlen molekula transzlációs energiája:  $\varepsilon_{tr} = 3/2 \cdot k_B T$ . A  $Z_1$ -es állapotösszeg meghatározásához induljunk ki a (2.3.17)-es egyenletből:

$$\varepsilon_{tr} = \frac{3}{2} k_B T = k_B T^2 \cdot \left( \frac{\partial \ln Z_1}{\partial T} \right)_V \quad (2.3.19)$$

Ez az összefüggés egyetlen molekula állapotösszegének logaritmusát adja meg. Határozzuk meg  $Z_1$  értékét. A fenti differenciálegyenlet megoldása:

$$\ln Z_1 = \frac{3}{2} \ln T + konst. \quad (2.3.20)$$

A konstans értéke itt nem részletezett számítások alapján:  $\ln V + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m k_B}{h_p^2} \right)$ . Ahol  $m$  a molekula tömege,  $h_p$  pedig a Planck állandó. Egyetlen egyatomos tökéletes gázmolekula állapotösszege tehát:

$$Z_1 = V \left( \frac{2\pi m k_B T}{h_p^2} \right)^{3/2} \quad (2.3.21)$$

Ha két molekula  $Z_2$ -vel jelölt állapotösszegére vagyunk kíváncsiak, akkor ez:  $Z_2 = Z_1 Z_1 / 2$ , ugyanis az egyik molekula minden egyes állapotához a másik molekula bármely állapota tartozhat. Mivel a két molekulát nem lehet megkülönböztetni ezért az összes lehetőséget kétszeresen magában foglaló  $Z_1 Z_1$  szorzatot  $2! = 2$ -vel még el kell osztani. Három molekula esetén  $3!$ -al kellene osztani!  $N$  számú kölcsön nem ható, tehát független tulajdonságokat mutató molekula  $Z_N$  állapotösszegét az egyedi molekulák állapotösszegének szorzatából képezhetjük:

$$Z_N = \frac{1}{N!} \cdot Z_1^N \quad (2.3.22)$$

ahol az  $N!$ -os osztóval vettük figyelembe azt, hogy az egyes molekulákat nem tudjuk megkülönböztetni. A  $Z_N$  állapotösszeg és az egyedi molekulák  $Z_1$  állapotösszege közötti fenti kapcsolata a (0.15)-ös Stirling összefüggés segítségével, más alakban is felírható:

$$\ln Z_N = N \ln Z_1 - \ln N! = N \ln Z_1 - N \ln N + N \quad (2.3.23)$$

A fenti egyenletbe (2.3.21) logaritmusát behelyettesítve, megkapjuk  $N$  számú molekulából álló tökéletes gáz  $Z_N$  állapotösszegének logaritmusát:

$$\ln Z_N = \frac{3}{2} N \ln T + N \ln \frac{V}{N} + N \ln \frac{(2\pi m k_B)^{3/2} e}{h_p^3} \quad (2.3.24)$$

A 2.1 Táblázat alapján ez az eset a **kanonikus sokaság** statisztikus tulajdonságainak felel meg. Ennek segítségével számos termodinamikai mennyiség kiszámítható ki. A következőkben erre mutatunk be néhány példát.

A (2.3.19)-es egyenlet analógiájára felírhatjuk a belső energia és az állapotösszeg kapcsolatát.

$$U = N \cdot \frac{3}{2} k_B T = N \cdot k_B T^2 \cdot \left( \frac{\partial \ln Z_1}{\partial T} \right)_V \quad (2.3.25)$$

A fenti összefüggésben egyetlen molekula  $Z_1$  állapotösszege szerepel. Ezt a (2.3.23)-as egyenlet felhasználásával átírhatjuk, mivel

$$\left( \frac{\partial \ln Z_N}{\partial T} \right)_V = N \left( \frac{\partial \ln Z_1}{\partial T} \right)_V \quad (2.3.26)$$

$N$  számú molekula esetén a belső energia kapcsolata a  $Z_N$  állapotösszeggel, a következő:

$$U = k_B T^2 \cdot \left( \frac{\partial \ln Z_N}{\partial T} \right)_V \quad (2.3.27)$$

Az állapotösszeg segítségével kifejezhetjük a rendszerünk a szabadenergiáját is. Induljunk ki az (1.4.49)-es belső energia és a szabadenergia közötti összefüggésből:

$$U = k_B T^2 \cdot \left( \frac{\partial \ln Z_N}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left( \frac{\partial \cdot \frac{A}{T}}{\partial T} \right)_V \quad (2.3.28)$$

A fenti differenciálegyenlet megoldása megadja az állapotösszeg és a szabadenergia közötti kapcsolatot:

$$A = -k_B T \ln Z_N \quad (2.3.29)$$

Más mennyiségeket is kifejezhetünk az állapotösszeg segítségével. Az entrópiát például a (2.3.27)-es belső energia és a (2.3.29)-es szabadenergia segítségével:



$$S = \frac{U}{T} - \frac{A}{T} = k_B \left[ T \left( \frac{\partial \ln Z_N}{\partial T} \right)_{V,N} + \ln Z_N \right] = k_B \left[ \frac{\partial (T \ln Z_N)}{\partial T} \right]_{V,N} \quad (2.3.30)$$

Mivel a nyomás a szabadenergia térfogatszerinti deriváltja, ezért

$$p = \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} = k_B T \left( \frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (2.3.31)$$

A belső energia és a nyomás segítségével megadhatjuk az entalpiát:

$$H = U + pV = k_B T \left[ T \left( \frac{\partial \ln Z_N}{\partial T} \right)_{V,N} + \left( \frac{\partial \ln Z_N}{\partial \ln V} \right)_{T,N} \right] \quad (2.3.32)$$

A nyomás és a szabadenergia segítségével megkaphatjuk a szabadentalpiát:

$$G = A + pV = k_B T \left[ \left( \frac{\partial \ln Z_N}{\partial \ln V} \right)_{T,N} - \ln Z_N \right] \quad (2.3.33)$$

A szabadenergiából az (1.4.52)-es összefüggés alapján kifejezhetjük a kémiai potenciált.

$$\mu = \left( \frac{\partial A}{\partial N} \right)_{T,V} = -k_B T \left( \frac{\partial \ln Z_N}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (2.3.34)$$

Az állandó térfogathoz tartozó hőkapacitás is meghatározható az entrópia segítségével:

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N,V} = k_B T \left[ 2 \left( \frac{\partial \ln Z_N}{\partial T} \right)_{V,N} + T \left( \frac{\partial^2 \ln Z_N}{\partial T^2} \right)_{V,N} \right] \quad (2.3.35)$$

### 2.3.3.1 Az egyatomos tökéletes gáz statisztikus termodinamikai sajátságai

Az egyatomos tökéletes gáz  $Z_N$  állapotösszegének ismeretében többféle termodinamikai mennyiséget meghatározhatunk. Például a szabadenergia a (2.3.24)-es és (2.3.29)-es egyenletek szerint:

$$A = -k_B T \ln Z_N = -\frac{3}{2} N k_B T \ln T - k_B T N \ln \frac{V}{N} - k_B T N \ln \frac{(2\pi m k_B)^{3/2} e}{h_p^3} \quad (2.3.36)$$

Az állapotösszeg ismeretében a (2.3.30)-as egyenlet felhasználásával meghatározhatjuk az egyatomos tökéletes gáz abszolút entrópiáját.

$$S = N k_B \left[ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \frac{(2\pi m k_B)^{3/2} e}{h_p^3} \right] \quad (2.3.37)$$

A fenti összefüggést **Sackur-Tetrode-egyenlet**nek nevezik. Az entrópia segítségével meghatározhatjuk az állandó térfogathoz tartozó hőkapacitást.

$$C_V = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N k_B \quad (2.3.38)$$

Ugyanehhez az eredményhez jutunk a (2.3.35)-ös összefüggés alapján is.

A tökéletes gáz nyomását is meghatározhatjuk a (2.3.31)-es egyenlet segítségével.

$$p = k_B T \left( \frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{k_B T N}{V} \quad (2.3.39)$$

Vegyük észre, hogy 1 mól gázra ( $N = N_{Av}$  és  $V = V_m$ ) a fenti egyenlet az (1.1.1)-es gáztörvényt adja vissza.

Határozzuk meg a (2.3.34)-es összefüggés segítségével a tökéletes gáz kémiai potenciálját. Eredményül kapjuk, hogy

$$\mu = -k_B T \left( \frac{\partial \ln Z_N}{\partial N} \right)_{T,V} = k_B T \left[ \ln \frac{N}{V} - \ln \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2} e}{h_p^3} \right] \quad (2.3.40)$$

Ha a (2.3.39)-es egyenletből kifejezzük  $N/V$ -t és a fenti egyenletbe helyettesítjük, akkor a kémiai potenciálra kapjuk, hogy

$$\mu = k_B T \left[ \ln p - \ln \frac{k_B T (2\pi m k_B T)^{3/2} e}{h_p^3} \right] = \mu^o + k_B T \ln p \quad (2.3.41)$$

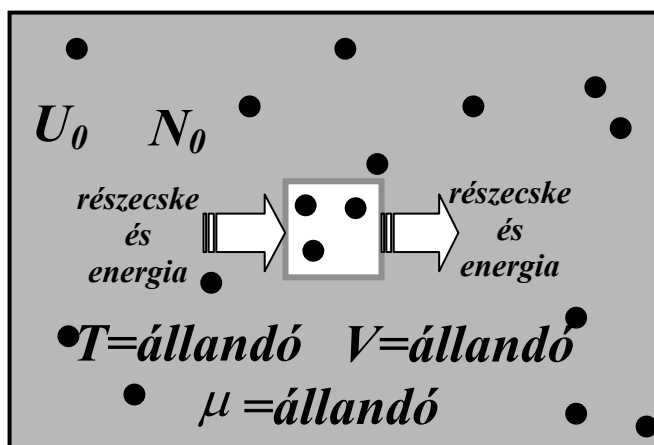
ahol az állandókat a  $\mu^\circ$  standard kémiai potenciálba vontuk össze.

$$\mu^\circ = \left[ -\ln \frac{(k_B T)^{5/2} (2\pi m)^{3/2} e}{h_P^3} \right] = k_B T \ln p^\circ \quad (2.3.42)$$

Vegyük észre, hogy a kémiai potenciálra kapott (2.3.41)-es összefüggés megegyezik a tökéletes gáz (1.4.49)-es moláris szabadentalpiájával.

### 2.3.4 A nagykanonikus állapotösszeg

A Boltzmann eloszlás levezetésénél feltételeztük, hogy a vizsgált sokaság a környezettel - a hőmérséklet állandóságának biztosítása miatt - csak energiát cserélhet. Most kiterjesztjük vizsgálatainkat olyan rendszerekre, amelyekben a molekulák száma változhat. E változás a környezet és a térrész közötti izoterm anyagtranszport következménye. A nagy kiterjedésű környezet az állandó térfogatú részrendszer hőmérsékletét és kémiai potenciálját tartja állandó értéken. A nagykanonikus sokaság fontos szerepet játszik az anyagtranszporttal kapcsolatos egyensúlyok leírásánál.



**2.3.4 ábra:** Energia és részecske csere a kis rendszer (nagykanonikus sokaság) és nagyméretű környezete között.

Vizsgáljunk egy  $U_0$  nagyságú energiával és  $N_0$  számú részecskével rendelkező termodinamikai rendszer egy kis részrendszerét. A teljes rendszer pillanatnyi állapota a  $W(N_0, U_0)$  mikroállapotok számával jellemezhető. Amennyiben megváltozik a vizsgált kis térrészben a molekulák száma és ezzel együtt energiája is, úgy változik a mikroállapotok száma is. Annak a valószínűsége, hogy a kis térrész éppen  $\varepsilon_1$  nagyságú energiával és  $N_1$  számú részecskével rendelkezzen arányos azon mikroállapotok számával, amelyeknél a rendszer többi  $N_0 - N_1$  molekulájára összesen  $U_0 - \varepsilon_1$  nagyságú energia jut.

$$P_1(\varepsilon_1, N_1) \propto W(N - N_1, U_0 - \varepsilon_1) \quad (2.3.43)$$

A fentiekhez hasonlóan írhatjuk, hogy annak a valószínűsége, hogy a sokaság  $N_2$  számú molekulája  $\varepsilon_2$  nagyságú energiával rendelkezzen:

$$P_2(\varepsilon_2, N_2) \propto W(N - N_2, U_0 - \varepsilon_2) \quad (2.3.44)$$

Hasonlítsunk össze a két állapotot úgy, hogy az ismeretlen arányossági tényező kiküszöbölése érdekében képezzük a valószínűségek hányadosát.

$$\frac{P_1(\varepsilon_1, N_1)}{P_2(\varepsilon_2, N_2)} = \frac{W(N_0 - N_1, U_0 - \varepsilon_1)}{W(N_0 - N_2, U_0 - \varepsilon_2)} \quad (2.3.45)$$

A (2.2.4)-es Boltzmann egyenlet szerint a termodinamikai valószínűség kifejezhető az entrópiával.

$$\frac{P_1(\varepsilon_1, N_1)}{P_2(\varepsilon_2, N_2)} = \frac{\exp\left[\frac{S_1(N_o - N_1, U_o - \varepsilon_1)}{k_B}\right]}{\exp\left[\frac{S_2(N_o - N_2, U_o - \varepsilon_2)}{k_B}\right]} = \exp\left(\frac{S_1 - S_2}{k_B}\right) \quad (2.3.46)$$

Közelíthetjük az entrópia függvényt a (0.12)-es Mac Laurin-sorával. Mivel mind az  $\varepsilon_i$  energia, mind pedig a  $N_i$  részecskeszám sokkal kisebb, mint a rendszer teljes energiája ( $\varepsilon_i \ll U_o$ ), illetve a részecskék teljes száma ( $N_i \ll N_o$ ), ezért a sorfejtéssel megállhatunk a második tagnál:

$$S(U_o - \varepsilon, N_o - N) = S(U_o, N_o) - \varepsilon \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N_o, V} - N \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U_o, V} \quad (2.3.47)$$

Az (1.3.6)-os összefüggés alapján egykomponensű rendszernél

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{1}{N_{Av}} \frac{\mu}{T} dN \quad (2.3.48)$$

Ebből következik, hogy a (2.3.46)-os egyenletben szerepelő két derivált értéke:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N_o, V} = \frac{1}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U_o, V} = \frac{1}{N_{Av}} \frac{\mu}{T} \quad (2.3.49)$$

Ezeket helyettesítsük be a (2.3.47)-es egyenletbe:

$$S(U_o - \varepsilon, N_o - N) = S(U_o, N_o) - \frac{\varepsilon}{T} - \frac{1}{N_{Av}} \frac{\mu}{T} \quad (2.3.50)$$

A (2.3.46)-os és a (2.3.50)-es egyenletek összevonásával megkapjuk a valószínűségek hányadosára vonatkozó kifejezést:

$$\frac{P_1(\varepsilon_1, N_1)}{P_2(\varepsilon_2, N_2)} = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\mu N_1}{N_{Av} k_B T}\right)}{\exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\mu N_2}{N_{Av} k_B T}\right)} \quad (2.3.51)$$

A jobb oldalon a számlálóban és a nevezőben álló exponenciális kifejezések szorzatát **Gibbs-faktornak** nevezzük. Látható, hogy annak a  $P_i(\varepsilon_i, N_i)$  valószínűsége, hogy a kis

térrész éppen  $\varepsilon_i$  nagyságú energiával és  $N_i$  számú részecskével rendelkezzen arányos a Gibbs-faktorral. Az arányossági tényezőt  $1/\Omega$ -val jelöljük.

$$P_{i,N}(\varepsilon_i, N) = \frac{1}{\Omega} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\mu N}{N_{Av} k_B T}\right) \quad (2.3.52)$$

$\Omega$ -t abból a feltételből határozhatjuk meg, hogy a valószínűségek összege egy.

$$\sum_N \sum_i P_{i,N}(\varepsilon_i, N) = \frac{1}{\Omega} \sum_N \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\mu N}{N_{Av} k_B T}\right) = 1 \quad (2.3.53)$$

Ebből következik, hogy

$$\Omega = \sum_N \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\mu N}{N_{Av} k_B T}\right) \quad (2.3.54)$$

Vegyük észre, hogy a Boltzmann faktorra vonatkozó összegzés a  $Z_N$  állapotösszeget adja meg, ezért a (2.3.54)-es egyenletet az alábbi formában is írhatjuk:

$$\Omega(T, V, \mu) = \sum_N Z_N(N, T, V) \cdot \exp\left(-\frac{\mu N}{N_{Av} k_B T}\right) \quad (2.3.55)$$

Az  $\Omega(T, V, \mu)$  függvény **nagykanonikus állapotösszegnek** nevezzük. Ennek segítségével olyan, a környezetükkel termodinamikai egyensúlyban lévő anyagi rendszerek vizsgálhatók, amelyek határán nemcsak energiaáramlás, hanem részecskék áramlása is megengedett.

A nagykanonikus állapotösszeg segítségével számos termodinamikai mennyiség meghatározható. Például a nagykanonikus sokaság  $U$  energiáját az alábbi kifejezés adja meg:

$$U = \langle \varepsilon \rangle = \sum_N \sum_i P_{i,N}(\varepsilon_i, N) \cdot \varepsilon_i \quad (2.3.56)$$

Az összegzést az összes részecske összes energia szintjére el kell végezni. Hasonlóan számíthatjuk ki a részrendszerben lévő részecskék számát is.

$$\langle N \rangle = \sum_N \sum_i P_{i,N}(\varepsilon_i, N) \cdot N \quad (2.3.57)$$

A fenti műveletek elvégzése után (a számításokat itt nem részletezzük) kapjuk, hogy

$$U = \langle \varepsilon \rangle = \left( \frac{\partial k_B T \ln \Omega}{\partial \ln T} \right)_{V, \mu} - k_B T \ln \Omega + k_B T \left( \frac{\partial k_B T \ln \Omega}{\partial \ln \mu} \right)_{T, V} \quad (2.3.58)$$

$$\langle N \rangle = k_B T \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial \ln \mu} \right)_{T, V} \quad (2.3.59)$$

Az 1.4.5 fejezetben bemutatott termodinamikai azonosságok segítségével más mennyiségeket is kifejezhetünk a nagykanonikus állapotösszeg segítségével. A következőkben a részletes számítások bemutatása nélkül adjuk meg ezeket a kapcsolatokat egykomponensű rendszerekre.

$$p = k_B T \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu_j} \quad (2.3.60)$$

$$H = k_B T \left( \frac{\partial k_B T \ln \Omega}{\partial \ln T} \right)_{V, \mu} + k_B T \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial \ln \mu} \right)_{T, V}, \quad (2.3.61)$$

$$S = \left( \frac{\partial k_B T \ln \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} \quad (2.3.62)$$

$$A = -k_B T \cdot \ln \Omega + k_B T \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial \ln \mu} \right)_{T, V} \quad (2.3.63)$$

$$G = k_B T \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial \ln \mu} \right)_{T, V} \quad (2.3.64)$$

### 2.3.5 Aszimptotikus viselkedés nagy rendszerek esetén

Az előző fejezetekben különböző termodinamikai környezetben vizsgáltuk a termodinamikai tulajdonságokat. Az elszigetelt rendszert a  $W$  termodinamikai valószínűséggel, az izoterm rendszert a  $Z_N$  állapotösszeggel, az állandó kémiai potenciálú izoterm rendszert pedig az  $\Omega$  nagykanonikus állapotösszeggel jellemeztük. Ebben a fejezetben megmutatjuk azt, hogy makroszkopos rendszerek esetén ( $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty$ ), a  $W$ ,  $Z_N$  és  $\Omega$  sokaságokra vonatkozó matematikai összefüggések egyszerűbbé válnak.

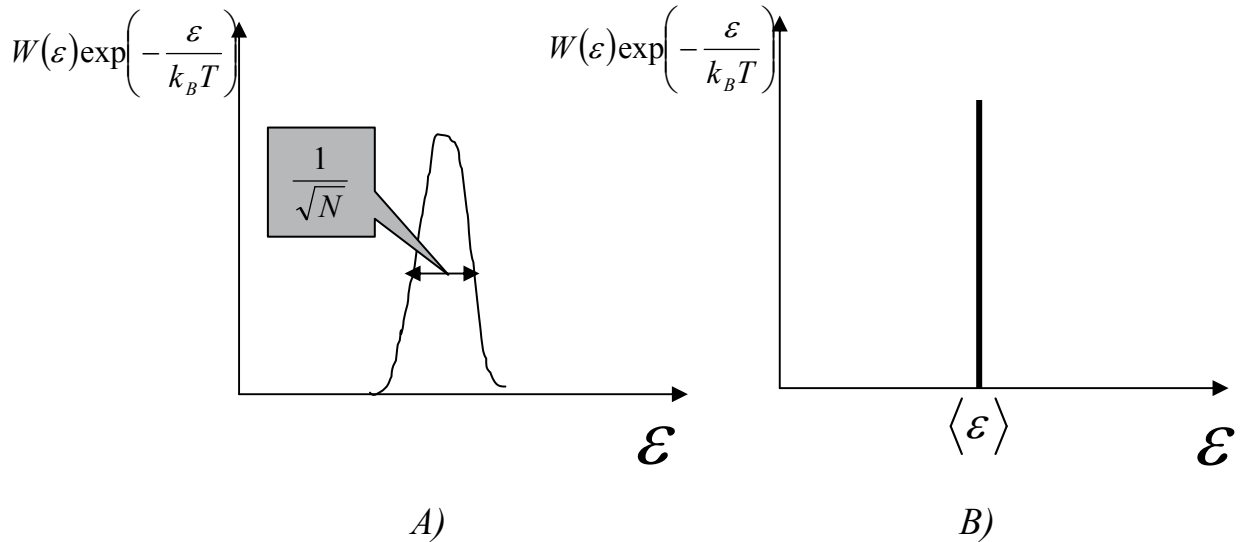
Kezdjük az állapotösszeggel. Ha egy rendszer adott  $\varepsilon_i$  energiájú állapotát  $W(\varepsilon_i, N, V)$  számú mikroállapot jellemzi, akkor a (2.3.9)-es állapotösszeg nem más, mint az adott energiájú állapot megvalósulási lehetőségeinek és a Boltzmann faktornak a szorzata:

$$Z_N(T, N, V) = \sum_{\varepsilon_i} W(\varepsilon_i, N, V) \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right) \quad (2.3.65)$$

Makroszkopikus méretű rendszereknél az összegzés integrálással helyettesíthető.

$$Z_N(T, N, V) = \int_0^{\infty} W(\varepsilon, N, V) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon \quad (2.3.66)$$

A fenti állapotösszeg egy olyan szorzatfüggvény integrálja, amelynek egyik tagja, a  $W(\varepsilon, N, V)$  termodinamikai valószínűség, az energia növelésével monoton növekszik, míg a másik, a Boltzmann faktor, monoton csökken. Ebből következik, hogy a két függvény szorzata, csak maximum típusú függvény lehet



**2.3.4 ábra:** A  $W(\varepsilon) \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$  szorzatfüggvény kis (A) és makroszkopos (B) rendszer esetén.



Az elméleti számítások azt mutatják, hogy a makroszkopos rendszernél a szorzatfüggvény maximuma nagyon éles, a félérték szélessége igen kicsi,  $N^{-1/2}$ -el egyezik meg. Ebből következik, hogy sok részecske esetén a szorzatfüggvény maximális értékétől való eltérése elhanyagolhatóan kicsi, így a (2.3.66)-os integrál (a görbe alatti terület) döntő járulékát a szorzatfüggvény maximumhelyéhez tartozó helyettesítési értéke adja.

$$Z_N(T) = \int_0^\infty W(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon \cong W(\langle \varepsilon \rangle) \exp\left(-\frac{\langle \varepsilon \rangle}{k_B T}\right) \quad (2.3.67)$$

ahol  $\langle \varepsilon \rangle$  szorzatfüggvény maximumához tartozó energia, ami a rendszer  $U$  belső energiájával egyezik meg. Ennek megfelelően a (2.3.67)-es összefüggést az alábbi formában írhatjuk:

$$Z_N(T, N, V) = W(U, N, V) \cdot \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \quad (2.3.68)$$

Az entrópia és a szabadenergia közti (1.4.5)-ös kapcsolatot kihasználva írhatjuk, hogy

$$k_B \ln W(U, N, V) = S = \frac{A}{T} - \frac{U}{T} = -k_B \ln Z_N(T, N, V) - \frac{U}{T} \quad (2.3.69)$$

Ennek átrendezésével megkapjuk az állapotösszeg és a termodinamikai valószínűség kapcsolatát:

$$Z_N(T, N, V) = W(U, N, V) \cdot \exp\left[-\frac{U}{k_B T}\right] \quad (2.3.70)$$

A termodinamikai valószínűséget kifejezhetjük az entrópiával és visszkapjuk az állapotösszegre vonatkozó (2.3.29)-as egyenletet:

$$Z_N(T, N, V) = \exp\left(\frac{S}{k_B}\right) \cdot \exp\left[-\frac{U}{k_B T}\right] = \exp\left[-\frac{U - TS}{k_B T}\right] = \exp\left[-\frac{A}{k_B T}\right] \quad (2.3.71)$$

Hasonlóan járhatunk el a nagykanonikus állapotösszegnél

$$\Omega = \sum_N \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\mu N}{N_{Av} k_B T}\right) \cong \sum_N Z_N(N) \cdot \exp\left(-\frac{\mu N}{N_{Av} k_B T}\right) \quad (2.3.72)$$

A részecskeszám szerinti összegzés integrálással helyettesíthető.

$$\Omega = \int_0^\infty Z_N(N) \cdot \exp\left(-\frac{\mu N}{N_{Av} k_B T}\right) \cdot dN \quad (2.3.73)$$

Itt is fenn áll, hogy a szorzatfüggvény maximális értékétől való eltérése elhanyagolhatóan kicsi, ezért az integrál döntő járulékát a szorzatfüggvény maximumhelyéhez tartozó  $\langle N \rangle$  helyettesítési értéke adja.

$$\Omega = \int_{\tilde{0}}^{\infty} Z_N(N) \cdot \exp\left(\frac{\mu N}{N_{Av} k_B T}\right) \cdot dN \cong Z_N(\langle N \rangle) \cdot \exp\left(\frac{\mu \langle N \rangle}{N_{Av} k_B T}\right) \quad (2.3.74)$$

ahol  $N = \langle N \rangle$  rendszert alkotó molekulák száma. A nagykanonikus állapotösszeg az alábbi módon is megadható:

$$\Omega \cong Z_N(N) \cdot \exp\left(\frac{\mu N}{N_{Av} k_B T}\right) = W(U, N, V) \cdot \exp\left[-\frac{U}{k_B T}\right] \cdot \exp\left(\frac{\mu N}{N_{Av} k_B T}\right) \quad (2.3.75)$$

Ha a termodinamikai valószínűség helyett az entrópiát használjuk, akkor a (2.3.75)-es egyenlet helyett írhatjuk:

$$\Omega(T, V, \mu) = \exp\left(\frac{S}{k_B}\right) \cdot \exp\left[-\frac{U}{k_B T}\right] \exp\left(\frac{\mu N}{N_{Av} k_B T}\right) = \exp\left(\frac{S - U - \mu n}{k_B T}\right) \quad (2.3.76)$$

Mivel  $U = TS - pV + \mu n$  ebből következik, hogy a nagykanonikus állapotösszeg

$$\Omega(T, V, \mu) = \exp\left(\frac{pV}{k_B T}\right) \quad (2.3.77)$$

## 2.5 Táblázat: A statisztikus sokaságokra jellemző összefüggések

<b>SOKASÁG TÍPUSA</b>	<b>JELLEMZŐ ÖSSZEFÜGGÉS</b>
<b>kiskanonikus</b> állandó: $U, V, N$ <b>elszigetel rendszer</b>	$S(U, V, N) = k_B \ln W$
<b>kanonikus</b> állandó: $T, V, N$ <b>izoterm rendszer</b>	$A(T, V, N) = -k_B T \ln Z_N$
<b>nagykanonikus</b> állandó: $T, V, \mu$ <b>állandó kémiai potenciálú izoterm rendszer</b>	$p = \frac{k_B T}{V} \ln \Omega(T, V, \mu)$

A nagykanonikus állapotösszeg logaritmus a nyomással arányos:

$$p = \frac{k_B T}{V} \ln \Omega(T, V, \mu) \quad (2.3.78)$$

A statisztikus sokaságok típusait és az ezekre vonatkozó alapvető összefüggéseket a 2.5 táblázatban mutatjuk be.

### 2.3.6 Átlagos mennyiségek izoterm és izobár környezetben

A termodinamikai rendszer egészét jellemző átlagos tulajdonságok meghatározásához az egyes állapotok megvalósulásának relatív gyakoriságát kell ismernünk. Ha egy mennyiség (valószínűségi változó)  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$  diszkrét értékekből áll, és ezeket  $P(x_1), P(x_2), P(x_3), \dots, P(x_n)$  gyakorisággal (valószínűséggel) veszi fel, akkor az átlagot jellemző  $M$  várható értéket az alábbi sor összege adja:

$$M = \sum_i^n (x_i P(x_i) + x_2 P(x_2) + x_3 P(x_3) \dots x_n P(x_n)) = \sum_i^n x_i P(x_i) = \langle x \rangle \quad (2.3.79)$$

Ha az  $x$  valószínűségi változó folytonos, akkor az összegzés integrálással helyettesíthető:

$$M(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} x P(x) dx = \langle x \rangle \quad (2.3.80)$$

A 2.3.1 fejezetben láttuk, hogy bármely  $\varepsilon_i$  nagyságú energiával rendelkező molekula előfordulásának  $P(\varepsilon_i)$  relatív gyakoriságát a Boltzmann faktorok segítségével határozhatjuk meg:

$$P(\varepsilon_i) = \frac{\exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{k_B T}\right)}{\sum \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{k_B T}\right)} \quad (2.3.81)$$

Az összegzést az összes lehetséges  $\varepsilon_i$  energiájú állapot szerint kell elvégezni. Ha többféle szerkezethez tartozik ugyanaz az energia, akkor a fenti átlag kiszámításához az adott energiájú állapotok  $W(\varepsilon_i)$  számát is figyelembe kell venni. Ebben az esetben (2.3.10) szerint a  $P(\varepsilon_i)$  relatív gyakoriság kiszámításánál a Boltzmann faktorokat az adott energiájú állapotok  $W(\varepsilon_i)$  számával szorozni kell:

$$P(\varepsilon_i) = \frac{W(\varepsilon_i) \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{k_B T}\right)}{\sum W(\varepsilon_i) \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{k_B T}\right)} \quad (2.3.82)$$

A fenti egyenletet átalakíthatjuk úgy, hogy az állapotok  $W(\varepsilon_i)$  számát a (2.2.4)-es Boltzmann egyenlet segítségével kifejezzük az  $s_i$  entrópiával.

$$P(\varepsilon_i) = \frac{\exp\left(\frac{s_i}{k_B}\right) \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{k_B T}\right)}{\sum \exp\left(\frac{s_i}{k_B}\right) \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{k_B T}\right)} \quad (2.3.83)$$

Vegyük észre, hogy az exponensek összevonásával a kitevőkben az egyetlen molekulára jutó  $a_i = \varepsilon_i - Ts_i$  szabadenergia jelenik meg.

$$P(a_i) = \frac{\exp\left(\frac{-a_i}{k_B T}\right)}{\sum \exp\left(\frac{-a_i}{k_B T}\right)} \quad (2.3.84)$$

Moláris mennyiségekre áttérve a fenti összefüggés a következő:

$$P(A_{i,m}) = \frac{\exp\left(\frac{-A_{i,m}}{k_B T}\right)}{\sum \exp\left(\frac{-A_{i,m}}{RT}\right)} \quad (2.3.85)$$

ahol  $A_{i,m}$  az állapothoz tartozó moláris szabadenergiát jelöli. Izoterm környezetben egy állapot előfordulásának gyakorisága az állapothoz tartozó szabadentalpiától függ. Hasonló gondolatmenettel belátható, hogy izoterm izobár esetben ez a relatív gyakoriság a  $G_{i,m}$  moláris szabadentalpiától függ.

$$P(G_{i,m}) = \frac{\exp\left(\frac{-G_{i,m}}{k_B T}\right)}{\sum \exp\left(\frac{-G_{i,m}}{RT}\right)} \quad (2.3.86)$$



***Polányi János (1929- ) magyar kémikus, szociológus és filozófus***

*Berlinben született, majd a nácizmus elől családjával Manchesterbe költözik. A manchesteri egyetem elvégzése után a Torontói Egyetem Kémia Tanszékén kap munkát, 1962 óta az egyetem professzora. Apja, Polányi Mihály tradícióját követi, már fiatalon bekapcsolódik a reakciódinamikai kutatásokba. Igen jelentős eredményeket ért el az elemi, atomi és molekuláris kölcsönhatások során bekövetkező energiaátadási folyamatok mechanizmusának felderítésében. A kémiai Nobel-díjat az elemi kémiai folyamatok dinamikájával kapcsolatos felfedezéseiért 1986-ban vehette át.*

### 3 SZERKEZETI JELLEMZŐK

A tudományos megközelítés egyik lényeges vonása a szintetizálásra és egyszerűsítésre való törekvés. A világ rendkívül sokszínű voltát és bonyolultságát modelljeinkben megpróbáljuk egyszerűbb összetevőkből összerakni. Ehhez azonban el kell jutnunk néhány olyan végső összetevőhöz, amely tovább már nem bontható, elemeik, és azoknak kombinációja adja vissza a bonyolult rendszert. A kémiai minőség legkisebb szerkezeti egysége az atom. Földünkön 92 különféle atomfajta található meg, amelyekhez még hozzá számíthatjuk az eddig 20 mesterségesen előállított elemet. Ezeknek az atomoknak a kombinációja adja a vegyületeket.

A kimeríthetetlenül változatos anyag tulajdonságait kémiai szerkezete, valamint molekuláinak vagy atomjainak egymással és a környezettel történő kölcsönhatása szabja meg. A kémiai szerkezetet az atomok kapcsolódási sorrendjének ismerete jelenti. A kölcsönhatásokat általánosan az alábbi négy csoportba sorolhatjuk:

- **erős kölcsönhatás**, amely az atommagot felépítő részecskék között hat,
- **elektromágneses kölcsönhatás**, amely csak elektromos töltéssel, elektromos vagy mágneses nyomatékkal rendelkező anyagoknál lép fel. Kémiai és biológiai jelenségeknél a szerepe meghatározó,
- **gyenge kölcsönhatás** fontos szerepet játszik radioaktív bomlásoknál. Meghatározó a nap energiatermelésénél, valamint a termonukleáris fúzióknál,
- **gravitációs kölcsönhatás**, amely rendkívül gyenge. Atomi méretekben legtöbbször elhanyagolható, de kozmikus léptékben óriási jelentőségű vonzó kölcsönhatás.

Ha ezeket az alapvető kölcsönhatásokat erősségük alapján sorba rendezzük és az erős kölcsönhatás mértékét önkényesen egységnek tekintjük, akkor az elektromágneses kölcsönhatás erőssége  $\sim 10^{-2}$ , a gyenge értéke  $\sim 10^{-14}$ , gravitációsé pedig  $10^{-39}$ . Az atomok és molekulák mindegyike – legalább is elvileg – részt vesz valamennyi említett kölcsönhatásban. Ezek közül azonban a kémikus számára csak az elektromágneses, ritkábban pedig a gravitációs kölcsönhatás következményei észlelhetők.

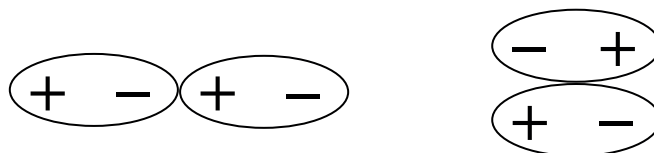
### 3.1 Intermolekuláris kölcsönhatások

Azonos töltésű ionok esetét kivéve, a molekulák és ionok nagyobb távolságoknál vonzák egymást, a kölcsönhatási energiájuk negatív érték. A vonzóerők a részecskék közeledésével erősödnek. Ezzel együtt a kölcsönhatások potenciális energiája csökken, egészen addig, amíg az elektronfelhők átlapolása taszítást és így a potenciális energia növekedését nem idézi elő. A teljes kölcsönhatási energia a taszítás és a vonzás energiájának összegeként írható fel. A molekuláris (atomos vagy ionos) kölcsönhatások jellemzésének egyik módja, hogy megadjuk, hogyan függ két atom, vagy molekula párkölcsönhatásának  $\varepsilon(r)$  potenciális energiája az egymástól mért  $r$  távolság függvényében. A párkölcsönhatások energiafüggvényének alakja nagymértékben függ a kémiai szerkezettől, főként a molekula méretétől és dipólusmomentumától. A párkölcsönhatási függvények alakja a 3.1.2.c ábrán látható függvényhez hasonló. Az anyagi minőségre jellemző függvénynek minimuma van. A kölcsönhatások erősségét ez a potenciális energia minimum jellemzi. A legfontosabb kölcsönhatások szobahőmérséklethez tartozó  $RT$  egységben megadott energiáját az 3.1 táblázatban foglaljuk össze.

**3.1 Táblázat:** Molekuláris kölcsönhatások, azok erőssége sorrendjében

Kölcsönhatás	$RT$ egységben mért kölcsönhatási energia
kémiai reakció	40 - 200
ion-ion	80 - 100
ion – dipólus	10 - 20
hidrogén híd	10 - 15
dipólus –dipólus	0,5 - 2
indukált dipólus –dipólus	0,3 - 2
indukált dipólus – indukált dipólus	0,2 - 2

Ha egy molekulán belül a töltések eloszlása nem szimmetrikus, a molekula egyik része negatív-, a másik pedig pozitív töltéstöbbséggel rendelkezik, akkor a molekulát **dipólusos molekulának** nevezzük. A töltés aszimmetria mértékét a  $\mu$  **dipólusmomentum** jellemzi, amely a térben szétvált kétféle elektromos töltés és a köztük lévő távolság szorzata. A permanens dipólusok egymást úgy irányítják, hogy a legerősebb kölcsönhatás, azaz a legnegatívabb potenciális energia jöjjön létre. A közeledésnek azonban gátat szab az elektronfelhők átlapolása, aminek következtében a potenciális energia 3.1.2.c ábrán látható módon meredeken növekszik. Permanens dipólusok kölcsönhatását **orientációs kölcsönhatásnak** nevezzük. Két dipólusos molekula esetén ez kétféle szerkezettel valósítható meg:



**3.1.1 ábra:** Dipólusos molekulák irányító hatása



A termikus energia a dipólusos molekulák irányító hatása ellen hat. A hőmérséklet növelése az irányítottság mértékének csökkenését idézi elő.

A molekulák töltéseloszlása külső térerő, például egy közeli ion, vagy permanens dipólus hatására is deformálódhat. E deformáció mértékét az  $\alpha$  **polarizálhatóság** jellemzi. Ez annál nagyobb, minél lazábban kötöttek a külső elektronok, azaz minél kisebb az ionizációs energia. Permanens dipólus és apoláris molekula kölcsönhatását **indukciós kölcsönhatásnak** nevezzük. Ennek energiája nem függ a hőmérséklettől.

Apoláris molekulák között is jelentősek a molekuláris kölcsönhatások. A molekulákban lévő elektronok ugyanis folytonos mozgásban vannak, a töltéseloszlás szimmetriája pillanatról – pillanatra változik. Ennek következménye, hogy átmeneti dipólusok alakulnak ki, amelyek között vonzóerők hatnak. A tökéletes elektromos szimmetria ellenére is megvalósuló kölcsönhatásokat **diszperziós kölcsönhatásnak** nevezzük. Ezeknek köszönhető, hogy nemesgázok is cseppfolyósíthatók. A diszperziós kölcsönhatás energiája a kölcsönható anyagok polarizálhatóságától függ, és független a hőmérséklettől.

Az ion-dipólus, a dipólus – dipólus, az indukált dipólus – dipólus, és indukált dipólus – indukált dipólus típusú kölcsönhatásokat a **van der Waals típusú kölcsönhatásokhoz** soroljuk.

**3.2 Táblázat:** A leggyakrabban előforduló molekuláris kölcsönhatások energiája (párpotenciálja) a molekulák közötti távolság függvényében

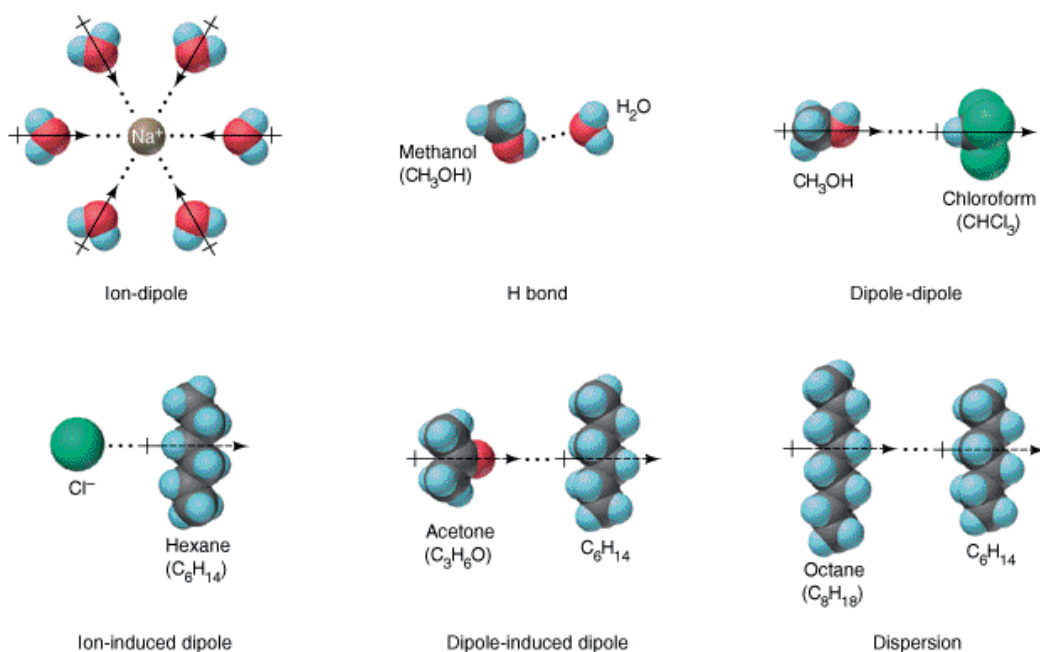
ion – ion	$\left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{rel}} \right) \cdot \frac{q_1q_2}{r}$
ion – dipólus	$-\left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\mu_1q_2}{r^2}$
dipólus – dipólus	$-\left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \cdot \frac{2}{3k_B T} \cdot \frac{\mu_1^2\mu_2^2}{r^6}$
dipólus – indukált dipólus	$-\left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \cdot \frac{\mu_1^2\alpha_2}{r^6}$
indukált dipólus – indukált dipólus	$-\left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{I_1I_2}{I_1+I_2} \cdot \frac{\alpha_1\alpha_2}{r^6}$

ahol  $\epsilon_0$  a vákuum permittivitása,  $\epsilon_{rel}$  a relatív permittivitás,  $\mu$  a dipólusmomentum,  $\alpha$  a polarizálhatóság,  $I$  az ionizációs energia,  $q$  az iontöltés és  $r$  a molekulák közötti távolság.

A fenti táblázatban a teljesség igénye nélkül, röviden összefoglaljuk a leggyakrabban előforduló kölcsönhatásokat. Ezeket a 3.1.2 ábrán szemléltetjük is. Míg a szabadon mozgó molekulák kinetikus energiája pozitív érték, addig a molekuláris kölcsönhatásokkal

mozgásukban korlátozott részecskékhez negatív kölcsönhatási energia tartozik. Ez alól kivételt, csak az azonos töltéssel rendelkező ionok közti kölcsönhatás jelent.

Valamennyi esetben igaz, hogy a kölcsönhatási energia fordítottan arányos a molekulák vagy ionok közötti távolság valamelyik hatványával. Az azonos töltésű ionok kivételével, az összes kölcsönhatási energia negatív, azaz a molekulák között vonzás érvényesül. A intermolekuláris kölcsönhatások közül a dipólus – dipólus kölcsönhatás energiája függ a hőmérséklettől, a többi nem. A fenti kölcsönhatási energiák azonban nem tartalmazzák azt, hogy a molekulákat egymáshoz közelítve kellően kis távolságoknál az elektronfelhők átfedése miatt igen jelentős taszítás lép fel. A távolság csökkentésével ezek válnak meghatározóvá. A teljes kölcsönhatási energia leírásánál tehát mind a vonzás, mind pedig a taszítás energiáját figyelembe kell venni.



**3.1.2 ábra:** Molekuláris kölcsönhatások szemléltetése

A molekuláris kölcsönhatások könnyebb leírása érdekében gyakran közelítő formulákat használunk. Ezek között a legegyszerűbb a **merev gömb modell**.

Tételezzük fel, hogy a molekulák merev gömbök, amelyek nem deformálódnak az ütközések során, valamint a molekulák között nincs vonzás, akkor a merev gömb párpotenciál a következő alakú (3.1.3 a ábra):

$$\varepsilon(r) = \infty, \quad \text{ha} \quad r \leq \sigma \quad (\text{taszítás}) \quad (3.1.1)$$

$$\varepsilon(r) = 0, \quad \text{ha} \quad r > \sigma \quad (3.1.2)$$

ahol  $\sigma$  a molekula átmérője. A merev gömbnek tekintett molekulák tömegközéppontjai csak  $\sigma$  távolságra közelíthetők meg egymást. Ez a leegyszerűsített modell kielégítő eredménnyel használható olyan rendszereknél, amelyeknél a molekulák viszonylag nagy távolságra vannak egymástól.

A legegyszerűbb merev gömb modell, amely már a vonzó kölcsönhatásokat is tartalmazza a következő (3.1.3 b ábra):

$$\varepsilon(r) = \infty, \quad \text{ha} \quad r \leq \sigma \quad (\text{taszítás}) \quad (3.1.3)$$

$$\varepsilon(r) = -\varepsilon_0, \quad \text{ha} \quad \sigma \leq r \leq \sigma_v \quad (\text{vonzás}) \quad (3.1.4)$$

$$\varepsilon(r) = 0, \quad \text{ha} \quad r \geq \sigma_v \quad (3.1.5)$$

ahol  $\sigma_v$  a vonzás megszűnésének helykoordinátáját jelöli,  $\varepsilon_0$  pedig a vonzáshoz tartozó kölcsönhatási energia.

A szakirodalomban elterjedten használják a **Lennard-Jones-féle párkölcsönhatási** modellt (3.1.3 c ábra):

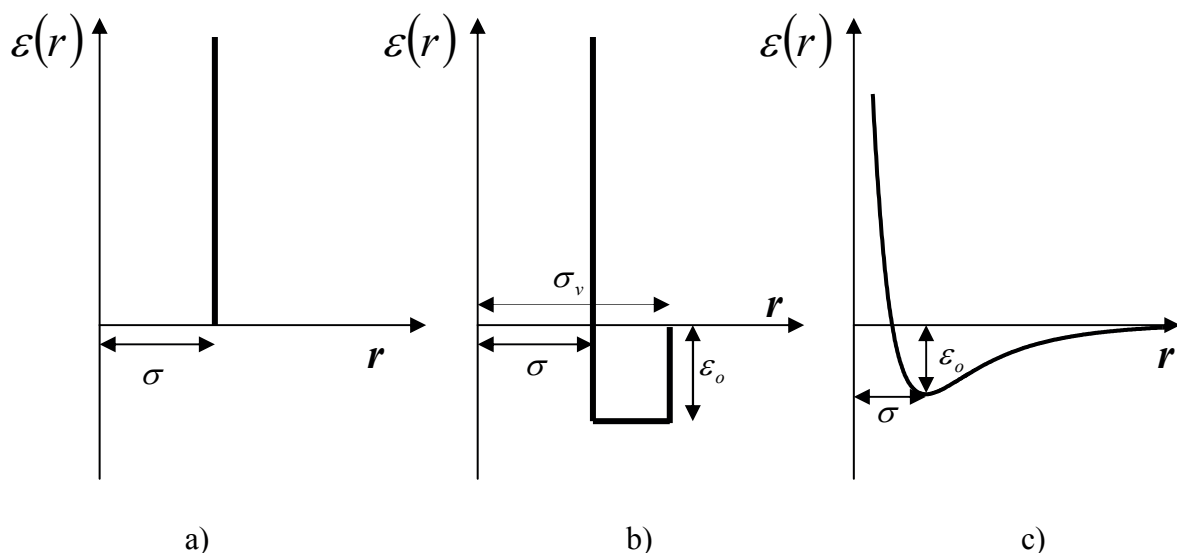
$$\varepsilon(r) = 4\varepsilon_0 \left[ \left( \frac{r}{\sigma} \right)^{-12} - \left( \frac{r}{\sigma} \right)^{-6} \right] \quad (3.1.6)$$

Az összefüggés jobb oldalának első tagja a taszítás, míg második tagja a vonzás energiáját írja le. Ez a párpotenciál a merev gömb modelleknél realisabban írja le a taszítás és vonzás energiáját. Néhány anyagra vonatkozó **Lennard-Jones paramétert** a 3.3 Táblázatban mutatunk be. Megjegyezzük, hogy a függvény minimum helye az  $r_{\min} = 2^{1/6} \sigma$  értéknél található.

Az elméleti leírásban általában felteszik, hogy a molekuláris kölcsönhatások  $U_k$  energiája additív módon tevődik össze az a párkölcsönhatások energiájából:

$$U_k = \sum_{i < j} \varepsilon(r_{i,j}) \quad (3.1.7)$$

ahol  $r_{i,j}$  az  $i$ -edik és a  $j$ -edik részecske közötti távolságot jelöli. A fenti kifejezés többszörös összegzést jelent.  $N$  számú molekula esetén minden egyes kiszemelt molekula  $N-1$  másik molekulával áll kölcsönhatásban, tehát összesen  $N(N-1)/2$  párkölcsönhatási energia összegzését jelenti a (3.1.7)-es egyenlet.



**3.1.3 ábra:** Közelítő párkölcsönhatás függvények

A párkölcsönhatások additivitása nem szigorúan érvényes feltételezés. Az egyszerűsítések ellenére azonban ez a közelítés és a párkölcsönhatási modellek kielégítő pontossággal írják le a kísérleti adatokat.

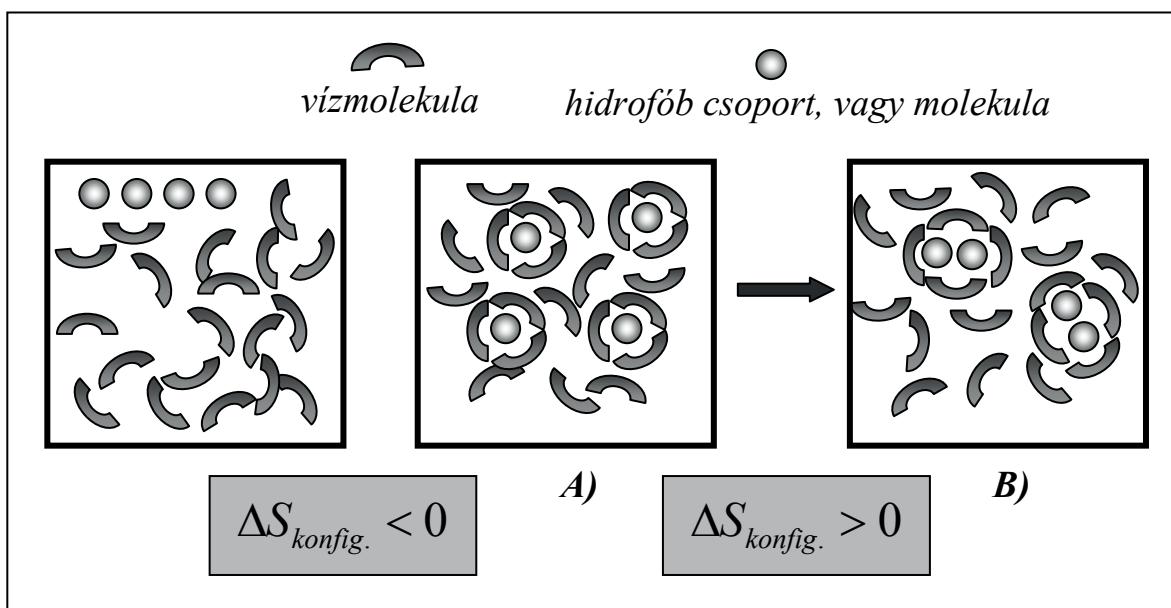
**3.3 Táblázat:** Néhány molekula Lennard-Jones paraméterének számértéke

anyag	$\varepsilon_0 [kJmol^{-1}]$	$\sigma [nm]$
He	11	0,258
$H_2$	34	0,297
$Cl_2$	368	0,412
$C_6H_6$	454	0,527

### 3.1.1 Hidrofób kölcsönhatások

Számos esetben találkozunk olyan jelenségekkel, amelyeknél apoláris molekulák, vagy molekula-csoportok képeznek aggregátumokat, vagy asszociáciátumokat. Ezek képződése nem vezethető vissza az előző fejezetben tárgyalt diszperziós erőkre.

A vizes oldatokra jellemző hidrofób kölcsönhatás, főként eltérő polaritású csoportok között fellépő, olyan kölcsönhatás, amely nem elektrosztatikus vonzással, hanem a konfigurációs entrópiával kapcsolatos. Vizsgáljunk olyan vizes oldatot, amelyben hidrofób (apoláris) csoportokat is tartalmazó oldott anyag van. A vízmolekulák, mintegy üreget képezve, vesznek körül minden egyes apoláris csoportot. Az üreg kialakításához a vízmolekuláknak gömbszerű formátumban rendeződni kell. Ez a tiszta víz konfigurációs entrópiájához képest entrópia csökkenést jelent, ahogy azt a 3.1.4 ábra mutatja.



3.1.4 ábra: Rendeződési jelenségek a hidrofób kölcsönhatás során

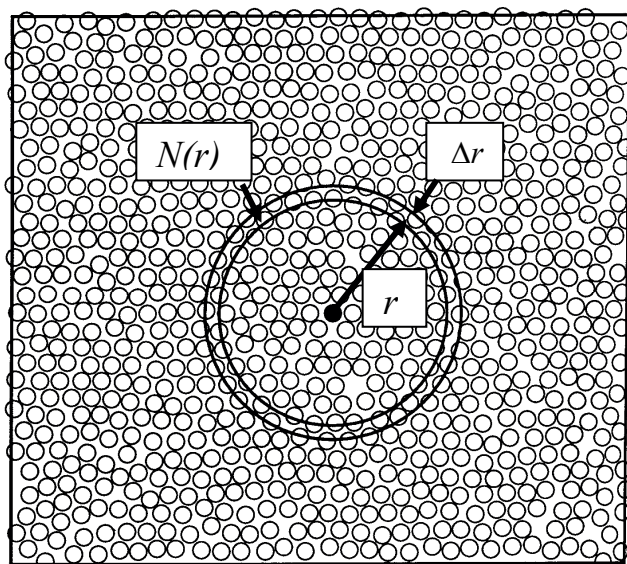
Nem az egymástól térben távol lévő, egyedi hidrofób csoportok jelentik a termodinamikailag legkedvezőbb helyzetet. A legkedvezőbb (egyensúlyi) állapothoz ugyanis minimális szabadentalpia tartozik. Az izoterm szabadentalpiát két tényező befolyásolja: a molekuláris kölcsönhatások energiája (entalpiája) és a konfigurációs entrópia. Ez utóbbi az oldott anyag és az oldószer molekulák térbeli elrendeződésétől függ. Hasonlítsuk össze a 3.3. ábrán az A-val és B-vel jelölt elrendeződések entrópiáját. Az  $A \rightarrow B$  átmenet során a hidrofób csoportok dimerizálódnak. Az aggregációval járó rendeződés következtében az oldott anyag konfigurációs entrópiája csökken. Ellenkező előjelű entrópiaváltozás tartozik a vízhez. A dimerizálódott hidrofób csoportok ugyanis kisebb üregekben vannak. Ezek kialakításához kevesebb rendezett formában álló vízmolekula szükséges. A hidrofób csoportok aggregációja tehát együtt jár a rendezett vízmolekulák számának csökkenésével, így ezek konfigurációs entrópiájának növekedésével. Ez az entrópia változás olyan nagy, hogy az oldat teljes konfigurációs entrópiája, ami az oldott anyag és az oldószer konfigurációs entrópiáinak az összegéből áll az asszociáció során növekszik. A konfigurációs entrópia növekedés a szabadentalpia csökkenését jelenti. **A hidrofób kölcsönhatásért tehát a vízmolekulák**

**átrendeződésével járó entrópiaváltozás a felelős.** A hidrofób kölcsönhatás különösen fontos fehérjéknél. Ez a felelős ugyanis az ún. harmadlagos szerkezetek ( $\alpha$ -hélix és  $\beta$ -lemez) kialakulásért.

### 3.1.2 A párkorrelációs függvény

A termodinamikai rendszerben a részecskék helyzetét jellemezhetjük tömegközéppontjuk relatív helyzetével. Anizometrikus molekulák esetén meg kell még adnunk a molekulatengelyek relatív irányát is. Mindkét geometriai jellemző nagymértékben függ a molekuláris kölcsönhatások erősségétől. Megkülönböztethetünk rendezett, részlegesen rendezett és rendezetlen szerkezeteket. Rendezett szerkezetet mutatnak a kristályos anyagok. Szerkezetük jellemezhető az elemi cellával. Kondenzált anyagok (folyadékok és szilárd testek) a részben rendezett, vagy a rendezetlen struktúrájú anyagok közé tartoznak. Kondenzált anyagok szerkezete nagymértékben függ a molekuláris kölcsönhatások természetétől és erősségétől.

Kölcsönhatásoktól mentes részecskéket tartalmazó rendszerekre jellemző, hogy a molekulák egyenletesen töltik ki a rendelkezésükre álló teret, azaz a lokális sűrűségük megegyezik az átlagos sűrűséggel. Az intermolekuláris kölcsönhatások következtében ez az egyenletesség megszűnik. Ha a molekulák között vonzás érvényesül, akkor egy kiszemelt molekula közvetlen környezetében több molekulát találunk, mint amennyit az átlagos sűrűség alapján várunk.



**3.1.5 ábra:** Merev, gömbalakú molekulákból álló folyadék sematikus szerkezete

Minél erősebb a molekulák közötti kölcsönhatás, annál nagyobb mértékben tér el egy kiszemelt molekula környezetében a lokális sűrűség az átlagostól. Ezt a molekuláris kölcsönhatások következtében kialakuló rendeződést a párkorrelációs függvénnyel jellemezhetjük. A  $g(r)$  **párkorrelációs függvény** megadja azt, hogy egy kiszemelt részecskétől  $r$  távolságra lévő helyen milyen mértékben tér el a részecske előfordulási valószínűsége az átlagostól. Ha az átlagos részecske sűrűség

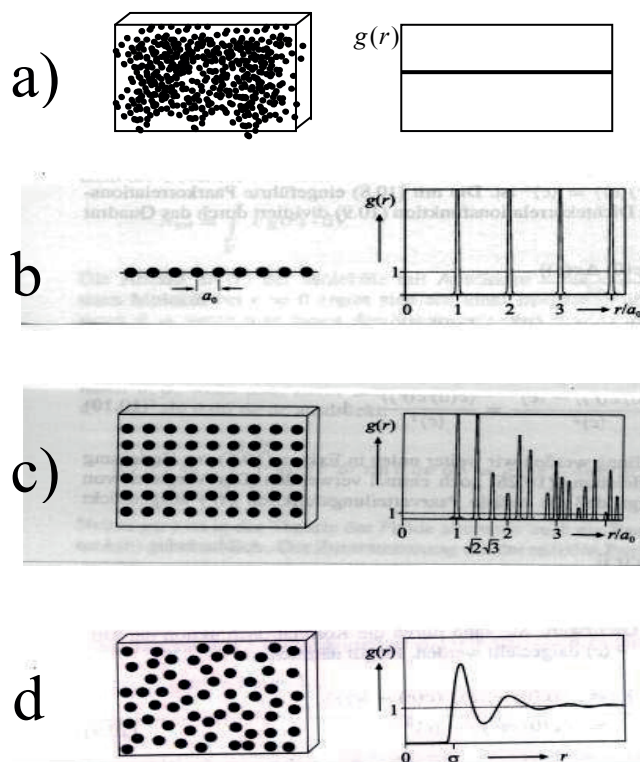
$$\bar{n} = \frac{N}{V} \quad (3.1.8)$$

(ahol  $N$  jelöli a részecske számot és  $V$  a térfogatot), akkor az  $r$  helyen a lokális sűrűség:

$$n(r) = g(r) \cdot \bar{n} = g(r) \cdot \frac{N}{V} \quad (3.1.9)$$

A párkorrelációs függvény fenti definíciójából következik, ha egy adott mikro-környezetben a lokális sűrűség megegyezik az átlaggal, akkor  $g(r) = 1$ . A párkorrelációs függvény menete a molekulák térkitöltésétől függ. A  $g(r)$  függvény meghatározásához nem kell mást tennünk, mint meghatározni egy kiszemelt molekulától  $r$  távolságban lévő térrészben a többi molekula  $N(r)$  számát. Ezek a molekulák egy olyan – a 3.1.5. ábrán látható -  $\Delta r$  vastagságú vékony gömbhéjban helyezkednek el, amelynek térfogata  $4r^2\pi \cdot \Delta r$ . Egy kiszemelt molekulától  $r$  távolságban lévő gömbhéjban a lokális sűrűség:

$$n(r) = \frac{N(r)}{4r^2\pi \cdot \Delta r} \quad (3.1.10)$$



**3.1.6. ábra:** A tökéletes gáz (a), egydimenziós tökéletes kristály (b), reális kristály (c) és egy folyadék (d) párkorrelációs függvényének jelleggörbéje.

A párkorrelációs függvényt úgy kapjuk meg, hogy nagyon sok molekula körül megszámloljuk az  $r$  távolságban lévő részecskéket, képezzük ezek lokális sűrűségét, majd pedig ezeket átlagoljuk. Jelöljük  $\langle n(r) \rangle$ -el  $n(r)$  átlagát. Ekkor a párkorrelációs függvényt az alábbi formában írhatjuk:

$$g(r) = \frac{\langle n(r) \rangle}{\bar{n}} \quad (3.1.11)$$



A tökéletes gáz (3.1.6 a) molekuláinak nincs kiterjedése, ezért egy részecskétől akár nulla távolságra is ugyanolyan valószínűséggel találunk egy másik molekulát, mint a tér bármely pontjában. Ezért a párkorrelációs függvény értéke minden távolságnál 1.

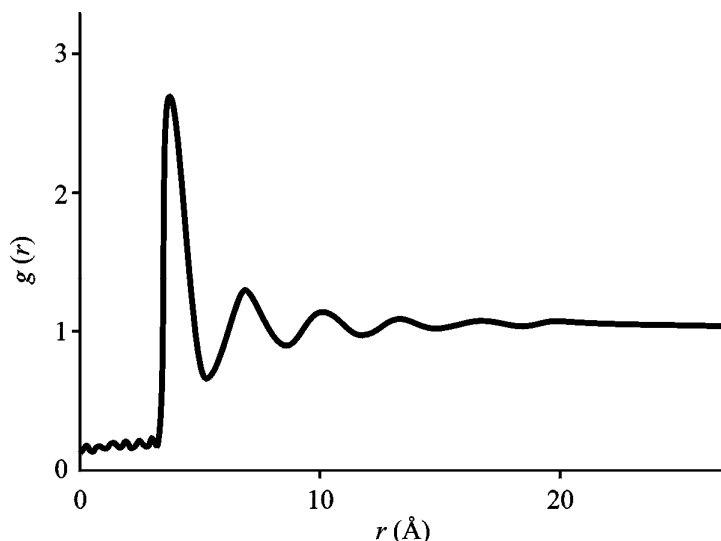
A tökéletes kristálynál (3.1.6 b és c) a részecskék szigorú rend szerint ülnek a rácspontokban. A közöttük lévő térben nincsenek molekulák. Így ha minden részecske helyzetét a tömegközéppontjával jellemezzük, akkor a párkorrelációs függvény vonalakból áll. Ha figyelembe vesszük a rácsalkotók véges méretét, valamint a hőmozgás következtében fennálló rezgéseket, akkor a vonalak Gauss-görbe szerint kiszélesednek. Kristályos anyagokban a hosszútávú rend több maximum és minimum hely elkülönüléséhez vezet.

Reális gázok és folyadékok (3.1.6 d) párkorrelációs függvénye több lokális maximumot és minimumot mutat. A kizárt térfogat hatás miatt a molekulák nem kerülhetnek tetszőlegesen közel egymáshoz ( $\sigma$  távolságnál közelebb). Ugyanakkor az intermolekuláris vonzó kölcsönhatások kedvezően hatnak a rövidtávú rendeződésre. Ennek következtében az átlagos sűrűségtől való eltérés csak néhány molekulányi távolságon belül érvényesül. A maximum-, és minimum helyek nem különülnek el élesen egymást átlapolják.

Olyan kis molekula sűrűségű rendszereknél, ahol csak párkölcsönhatások dominálnak a párkorrelációs függvény - definíciójánál fogva - a Boltzmann faktorial egyezik meg:

$$g(r) = \exp\left[-\frac{\varepsilon(r)}{k_B T}\right] \quad (3.1.12)$$

A párkorrelációs függvényt szórási kísérletekkel, valamint elméleti módszerekkel meg lehet határozni. Az 3.1.7 ábrán a cseppfolyós argon neutronszeréssel meghatározott párkorrelációs függvényét mutatjuk be.



**3.1.7 ábra:** A folyékony argon neutronszeréssel meghatározott párkorrelációs függvénye 85 K-en. [4]

A párkorrelációs függvény fontos szerepet játszik kondenzált anyagok termodinamikai tulajdonságainak elméleti meghatározásánál. A belső energiát, valamint ezek Legendre-transzformáltjait ugyanis a párkorrelációs függvény segítségével határozhatjuk meg. Erre látunk majd példát az 5.2 fejezetben.



***Robert Boyle ír születésű angol vegyész és természettudós (1627-1691)***

*Robert Boyle Cork grófjának hetedik fiaként a legjobb etoni és oxfordi iskolákban tanult. Mielőtt dorsetshire-i birtokán és Londonban berendezte saját laboratóriumait, számos európai iskolában végzett tanulmányokat. Kémikusként és kísérleti fizikusként Boyle szigorúan kritikus kutatási módszert követett, rendkívül sokra tartva a kísérletezést. Részecskeelméletet állít fel, amely szerint minden anyag bizonyos legkisebb részecskékből áll és a különböző anyagok egymást kölcsönösen vonzó részecskéinek összetapadása hozza létre a vegyületek. A kémiai elemek egyetlen részecskefajtából felépülő anyagok, amelyek már nem bonthatók tovább kémiai reakciókkal. Ezzel felismeri a kémiai elemek létezését.*

*Robert Boyle és Edme Mariott francia fizikus egymástól függetlenül fedezik fel a gáznyomás törvényét, amelyet később kettejükéről Boyle-Mariott törvénynek neveznek el. Felismeri, hogy a vákuum nem vezeti a hangot. A kételkedő vegyész című munkájában és több más könyvében hangsúlyozza az orvostudomány természettudományos voltát*

## 4 GÁZ HALMAZÁLLAPOTÚ ANYAGOK ÁLLAPOTVÁLTOZÁSAI

Gáz halmazállapotban az anyag sűrűsége viszonylag kicsi, a molekulák közötti átlagos távolság nagy. Ebből következik, hogy a molekulák közötti kölcsönhatás energiája a nagy távolság miatt igen kicsi. A gyenge vonzóerők nem képesek a molekulákat egymás mellett tartani, a gáz kiterjed, a molekulák teljes mértékben kitöltik a rendelkezésükre álló teret.

A köznyelvben megkülönböztetjük a gázokat és a gőzöket. Gázokról általában akkor beszélünk, ha a kölcsönhatási viszonyok nem teszik lehetővé a kondenzációt. Gőzök viszont olyan gáz halmazállapotú rendszerek, amelyeknél a gőz  $\rightarrow$  folyadék átmenet termodinamikai feltételei adottak. A fizikai kémiában a gázok és gőzök tulajdonságait egységes elvek alapján tárgyaljuk, így megkülönböztetésükre nincs szükség. A továbbiakban a gáz szót használjuk a halmazállapotú anyagok jellemzésére.

Gázokra jellemző, hogy molekuláik rendezetlen mozgást végeznek. Maga a gáz szó is a görög "káosz" kifejezésből származik. Ez a kaotikus mozgás annak a következménye, hogy a részecskék igen gyakran ütköznek egymással és az edény falával. Két ütközés között a molekulák egyenes vonalú pályán mozognak. Az ütközés pillanatában megváltozik a molekulák haladási iránya és sebessége. Egy kiszemelt molekula pályája nagyszámú, különböző hosszúságú és irányú szakaszból áll. A gázmolekulák mozgását sebességük eloszlásával jellemezhetjük.

Gázok globális állapotát három állapothatározóval, a hőmérséklettel, a nyomással és a térfogattal adjuk meg. Ha változik a gáz állapota, akkor általában mind a három állapothatározó változik. Változásaik azonban nem függetlenek egymástól, mert  $p$ ,  $T$  és  $V$  között állapotegyenletek teremtenek kapcsolatot.

A mindennapi életben igen gyakran megszorító feltételeket használunk. Például a folyamat során biztosítjuk valamelyik állapothatározó, vagy más termodinamikai mennyiség állandóságát. Ennek megfelelően beszélhetünk izoterm (állandó hőmérsékletű), izobár (állandó nyomású), izochor (állandó térfogatú) és adiabatikus (állandó entrópiájú) állapotváltozásokról.

#### 4.1 A tökéletes gáz

A tökéletes gáz alatt olyan képzeletbeli rendszert értünk, amely a következő valós, vagy hipotetikus tulajdonságokkal rendelkezik:

- a gáz halmazállapotú rendszer igen nagyszámú részecskéből áll,
- a molekulákat, vagy atomokat mindaddig kiterjedés nélküli anyagi pontoknak tekintjük, amíg azok nem ütköznek,
- ütközéskor a részecskéket a merev gömb tulajdonságaival ruházzuk fel, és a minden ütközés tökéletesen rugalmas,
- a részecskék között nincs semmiféle kölcsönhatás,
- a molekulák olyan rendezetlen mozgást végeznek, amely a klasszikus mechanika törvényeivel írható le,

A tökéletes gáz (1.1.1)-es állapotegyenletéből következik, hogy állandó nyomáson és hőmérsékleten a gáz térfogata a molekulák számával arányos. Ebből következik **Avogadro tétele** is, amely szerint ugyanazon a hőmérsékleten és nyomáson, azonos térfogatban azonos számú molekula van.

Tökéletes gázok elegye által kifejtett nyomás egyenlő azon nyomások összegével, amelyet az egyes komponensek akkor fejtenének ki, ha egyedül töltene ki a rendelkezésre álló térfogatot. Ha a gázkeverék többféle komponenst tartalmaz különböző mennyiségben, akkor a teljes nyomás a **Dalton törvény** szerint:

$$p = p_1 + p_2 + \dots = \sum p_i = \frac{RT}{V} \cdot \sum n_i \quad (4.1.1)$$

ahol  $p_i$  és  $n_i$  az  $i$ -edik komponens parciális nyomását és mennyiségét jelöli. A parciális nyomás megadható a teljes nyomás és a komponensek  $x_i$  móltörtjének ismeretében:

$$p_i = x_i \cdot p \quad (4.1.2)$$

### 4.1.1 A tökéletes gáz hőkapacitása

Az állandó térfogathoz tartozó  $C_{m,V}$  moláris hőkapacitást az (1.2.5)-ös és az (1.2.20)-as összefüggések szerint a moláris belső energiából származtathatjuk:

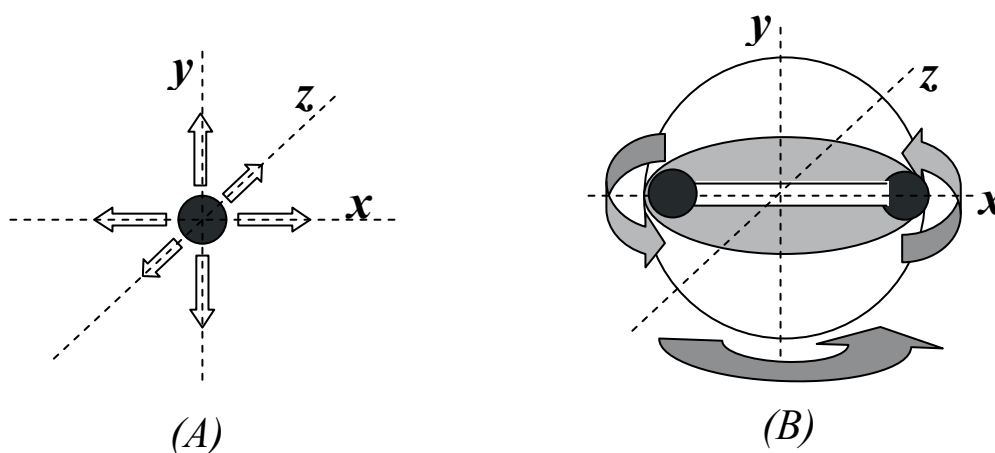
$$U_m = U_o + \frac{f_{sz}}{2} RT \quad C_{m,V} = \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = \frac{f_{sz}}{2} R \quad (4.1.3)$$

Egyatomos gázoknál ( $f_{sz} = 3$ ) az állandó térfogathoz tartozó mólhő:

$$C_{m,V} = \frac{3}{2} R \quad (4.1.4)$$

A fenti összefüggésből kitűnik, hogy a tökéletes gáz moláris belső energiája arányos a hőmérséklettel, de nem függ sem a gáz térfogatától, sem pedig nyomásától.

Többatomos molekuláknál a translációs mozgáson kívül figyelembe kell vennünk a molekulák forgó és rezgő mozgásának energiáját is. Az ekvipartíció tétele (1.2.1 fejezet) miatt ezek a mozgásformák is növelhetik a gáz belső energiáját, mivel a molekulák minden egyes szabadsági fokára  $\frac{1}{2} k_B T$  nagyságú kinetikus energia jut. Ha a translációs, rotációs és vibrációs mozgások egymástól teljesen függetlenek, akkor külön additív járulékokként kezelhetők.

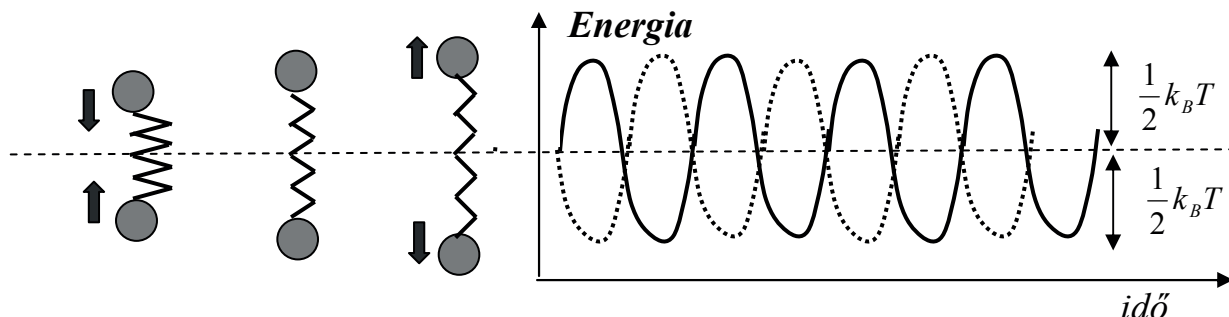


**4.1.1 ábra:** Három translációs (A) és két rotációs (B) szabadsági fok szemléltetése

Kéttomos gázoknál a három translációs szabadsági fok mellé még két rotációs szabadsági fok is járul. A molekulák az  $x$ - $y$ , valamint az  $x$ - $z$  síkban forgást végezhetnek. A belső energia tehát:

$$U_m = U_o + (3 + 2) \frac{1}{2} RT = \frac{5}{2} RT \quad C_{m,V} = \frac{5}{2} R \quad (4.1.5)$$

A fentieknél nem vettük figyelembe, hogy az atomok a molekulán belül rezgést is végeznek. E rezgő mozgás energiája is befolyásolja a belső energia és a hőkapacitás értékét. Kéttomos molekulánál a rezgő mozgás leírása viszonylag egyszerű, mivel a rezgés a két molekulát összekötő egyenes mentén történik. A rezgést a **harmonikus oszcillátor** példáján vizsgálhatjuk. Rezgés közben folytonosan változik mindkét atom kinetikus és potenciális energiája.



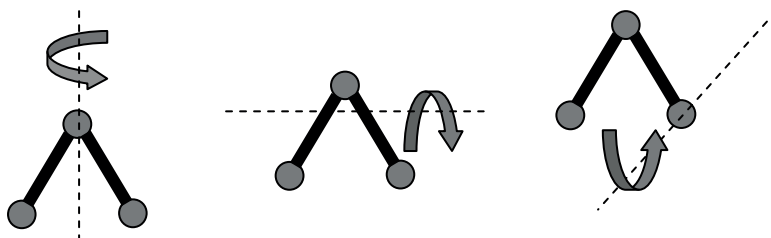
**4.1.2 ábra:** Kéttomos molekula atomjainak rezgése. A folytonos vonal a kinetikus energiát, a szaggatott vonal pedig a potenciális energiát mutatja.

A maximális megnyúlásnál a potenciális energia a legnagyobb, a kinetikus energia pedig a legkisebb. A rezgő mozgás során a folytonosan alakul egymásba a potenciális és a kinetikus energia. Mindkét energia fajtához az ekvipartíció tétele szerint ugyanakkora, maximálisan  $1/2 \cdot k_B T$  nagyságú energia jut. Kéttomos molekula esetén a rezgő mozgás teljes energiája így  $k_B T$ , mólnyi mennyiségű anyagnál pedig  $RT$ . A kéttomos molekula maximális moláris belső energiája és maximális hőkapacitása:

$$U_m = U_o + (3 + 2 + 2) \frac{1}{2} RT = \frac{7}{2} RT \quad C_{m,V} = \frac{7}{2} R \quad (4.1.6)$$

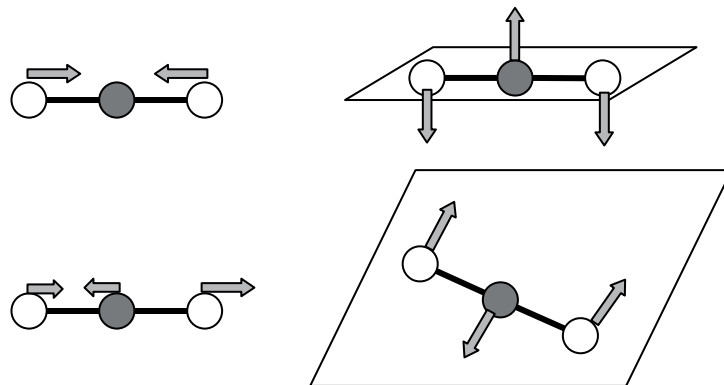
Háromatomos molekulánál a vegyértékszög dönti el a belső energia rotációs járulékait. Lineáris molekulánál a rotációs lehetőségek száma megegyezik a kéttomos molekulánál kapott értékkel.  $180^\circ$ -tól különböző vegyértékszögek esetén a háromatomos molekulák forgási szabadsági foka három, ahogy azt a 4.1.3-as ábra mutatja. A belső energia translációs és rotációs járuléka:

$$U_m = U_o + (3 + 3) \frac{1}{2} RT = 3RT \quad C_{m,V} = 3R \quad (4.1.7)$$



**4.1.3 ábra:** Háromatomos molekula három forgási szabadsági foka. A forgástengelyt szaggatott vonal jelöli.

Három, vagy több atomot tartalmazó molekuláknál a rezgési szabadsági fokok száma 2-nél jóval nagyobb.  $N$  számú atomból álló lineáris molekuláknál ez  $3N-5$ , nemlineáris molekulák esetében pedig  $3N-6$ . A 4.1.4-es ábra mutatja egy lineáris molekula négyféle rezgési lehetőségeit.



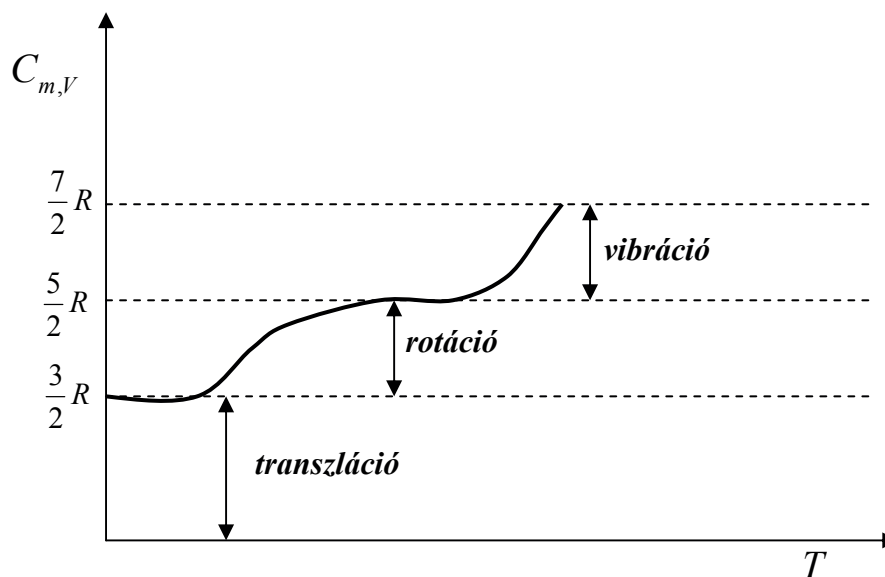
**4.1.4 ábra:** Háromatomos lineáris molekula négyféle rezgési lehetősége

A háromatomos molekula maximális moláris belső energiája és hőkapacitása:

$$U_m = (3 + 2 + 4) \frac{1}{2} RT = \frac{9}{2} RT \quad C_{m,V} = \frac{9}{2} R \quad (4.1.8)$$

A kísérleti tapasztalat szerint gázok belső energiája a tökéletes gáz állapothoz közeli kis nyomáson csak igen magas hőmérsékleten egyezik meg a számított értékkel. Igen alacsony hőmérsékleten az egyatomos gázra jellemző  $3/2 \cdot RT$  értéket veszi fel. Ez azt jelenti, hogy alacsony hőmérsékleten csak a translációs mozgás nyilvánul meg, a forgási- és rezgési szabadsági fokok "befagynak", és emiatt nem adnak járulékot a belső energiához.

Mind a forgó-, mind pedig a rezgő mozgás energiája kvantált. Mindaddig, amíg a termikus energia kisebb, mint a forgási energia első szintje, addig a forgó és rezgő mozgások nem jelentkeznek. Ha a hőmérséklet nő és a termikus energia eléri az első energia szintet, vagy fölé megy, akkor már lehetőség van a forgás gerjesztésére. Hasonló a helyzet a rezgési energiaszintek gerjesztésével is. Mivel az első rezgési energiaszint magasabban van az első forgási szintnél, ezért a rezgések magasabb hőmérsékleten gerjesztődnek. Nagyon magas hőmérsékleten a kvantáltság már gyakorlatilag nem számít a forgási és rezgési szintek egyaránt gerjesztődnek és a kinetikai elmélet szerinti moláris belső energiát és hőkapacitást kapjuk meg. Kétatomos molekuláknál a moláris hőkapacitás hőmérséklettől való függése szemléletesen mutatja az eddig elmondottakat. Alacsony hőmérsékleten  $C_{V,m} = 3/2 R$ , a forgási- és rezgési energia küszöb között  $C_{m,V} = 5/2 R$ , nagyon magas hőmérsékleten pedig  $C_{m,V} = 7/2 R$ . A gerjesztési hőmérsékletek közelében  $C_{m,V}$  jelentősen függ a hőmérséklettől, ahogy azt a 4.1.5 ábra mutatja. A kis nyomású hidrogén gáz esetében 100 K alatt, csak translációs szabadsági fokok aktívak ( $C_{m,V} = 3/2 \cdot R$ ). Szobahőmérsékleten már a két rotációs szabadsági fokra is jut energia ( $C_{m,V} = 5/2 \cdot R$ ). Csak igen magas hőmérsékleten, 1000 K felett, aktivizálódik a rezgési szabadsági fok.



**4.1.5 ábra:** Kéttomos tökéletes gáz moláris hőkapacitásának függése a hőmérséklettől.

Többatomos molekuláknál a hőkapacitás, a több szabadsági fok miatt, jóval nagyobb is lehet. Általában igaz, hogy minél több atomból áll a molekula és minél bonyolultabb annak szerkezete, annál nagyobb a moláris hőkapacitása.

Az entalpia definíciójának felhasználásával megadhatjuk az egyatomos tökéletes gáz állandó nyomáshoz tartozó moláris hőkapacitását is:

$$C_{m,p} = \left( \frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p \quad (4.1.9)$$

Ennek értéke – ahogy látni fogjuk - mindig nagyobb, mint az állandó térfogathoz tartozó  $C_{V,m}$  érték. A moláris entalpiát fejezzük ki a moláris belső energia segítségével.

$$H_m = U_m + pV_m = U_m + RT \quad (4.1.10)$$

Képezzük a moláris entalpia hőmérséklet szerinti differenciálját:

$$dH_m = dU_m + RdT \quad (4.1.11)$$

A moláris hőkapacitások (4.1.3)-as és (4.1.9)-es definícióját figyelembe véve írhatjuk, hogy:

$$C_{m,p} dT = C_{m,V} dT + RdT \quad (4.1.12)$$

Ebből rögtön következik hogy a két moláris hőkapacitás különbsége:

$$C_{m,p} - C_{m,V} = R \quad (4.1.13)$$



Mivel a moláris hőkapacitások értékei  $R$  nagyságrendjébe esnek, ezért gázoknál a kétféle hőkapacitás közötti különbség igen jelentős.

A 4.1 táblázatban foglaljuk össze a tökéletes gázok moláris belső energiájára és hőkapacitására vonatkozó ismereteinket.

**4.1 táblázat:** Tökéletes gázok belső energiája és hőkapacitása a kinetikus gázelmélet alapján

	$U_{transz}$	$U_{rot}$	$U_{vibr}$	$U_m$	$C_{m,V}$	$C_{m,p}$	$\gamma = C_{m,p} / C_{m,V}$
<i>egyatomos</i>	$3/2 RT$	-	-	$3/2 RT$	$3/2 R$	$5/2 R$	1,667
<i>kéttatomos</i>	$3/2 RT$	$RT$	$RT$	$7/2 RT$	$7/2 R$	$9/2 R$	1,29
<i>N-atomos</i>	$3/2 RT$	$3/2 RT$	$NRT$	$(3+N)RT$	$(3+N)R$	$(4+N)R$	$\approx 1$ ha $N \rightarrow \infty$

#### 4.1.2 A tökéletes gáz állapotváltozásai

Tökéletes gázok állapotában bekövetkező változásokat az első főtétel alapján csoportosíthatjuk. Írjuk fel az (1.2.51)-es első főtételt egy mól tökéletes gázra:

$$\Delta U_m = \Delta \left( U_o + \frac{f_{sz}}{2} RT \right) = Q + W_{mech} \quad (4.1.14)$$

A továbbiakban egyenként vizsgáljuk meg a termodinamikai lehetőségeket:

- **Izoterm térfogatváltozásról** akkor beszélünk, ha a térfogat olyan lassan változik, hogy van idő a keletkező, vagy elnyelődő hő állandó hőmérsékletű környezetbe vezetésére, vagy az ilyen környezetből való pótlására. Ekkor a (4.1.14)-es egyenlet zárójelben lévő tagja nem változik meg, ezért

$$\Delta_T U_m = 0 \quad \text{és} \quad Q = -W_{mech} \quad (4.1.15)$$

A környezettel történő hőcsere nagysága a mechanikai munka negatívjával egyezik meg.

- **Izobár térfogatváltozásnál** mechanikai munka és hőcsere egyaránt fellép, ezért belső energia megváltozása a hő és a munka viszonyától függ. Mivel izobár folyamatoknál a  $W_{mech} = -p \cdot \Delta_p V_m$  mechanikai munka és a belső energia megváltozása az (1.4.15)-ös összefüggés szerint a  $\Delta_p H_m = \Delta_p U_m + p \cdot \Delta_p V_m$  entalpiaváltozást adja meg, ebből következik, hogy

$$\Delta_p U_m = Q + W_{mech} \quad Q = \Delta_p H_m \quad (4.1.16)$$

A hőeffektus nagysága az entalpia megváltozásával egyezik meg.

- **Állandó térfogaton lejátszódó folyamatoknál** munkavégzés nincs, ezért izochor esetben

$$\Delta_V U_m = Q \quad W_{mech} = 0 \quad (4.1.17)$$

A belső energia megváltozása a hővel egyezik meg.

- **Adiabatikus változásnál** a rendszert termikusan elszigeteljük a környezetétől. Ebben az esetben nincs hőcsere a környezettel ( $Q=0$ ), ennek következtében a gáz hőmérséklete megváltozik. A (4.1.14)-es egyenlet alapján írhatjuk, hogy

$$\Delta U_m = W_{mech} \quad Q = 0 \quad (4.1.18)$$

A belső energia megváltozása a mechanikai munkával egyezik meg.

A következőkben részletesebben tárgyaljuk a fenti állapotváltozásokat.

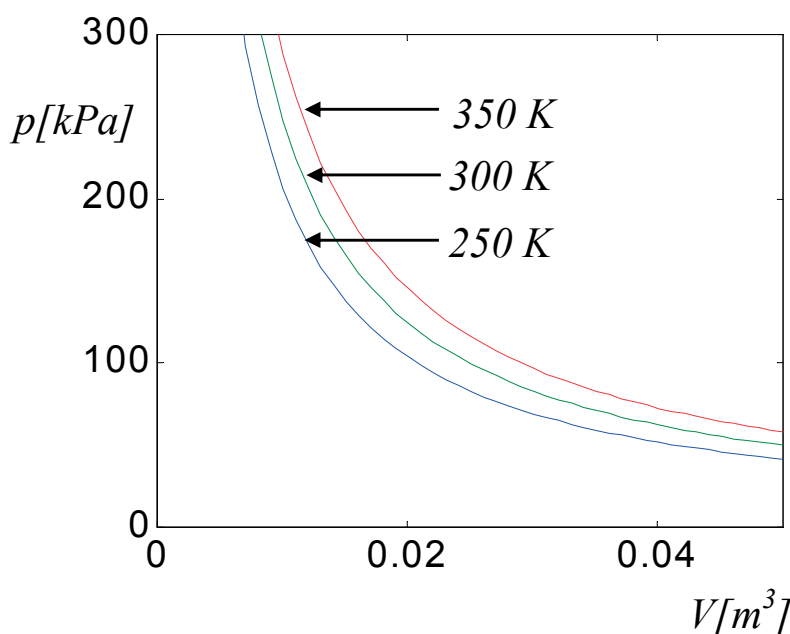
### Izoterm állapotváltozás

Izoterm állapotváltozás során a hőmérséklet állandó, a nyomás és a térfogat változik. E két mennyiség kapcsolata kiolvasható a tökéletes gáz (1.1.1)-es állapotegyenletéből:

$$pV = \text{állandó} \quad (4.1.19)$$

A fenti összefüggés **Boyle-Mariott törvény** néven ismert. Eszerint a tökéletes gáz zárt rendszerben történő állapotváltozását a  $p - V$  síkon hiperbola ábrázolja. Mivel az állandó értéke függ a hőmérséklettől, ezért különböző hőmérsékleteknek különböző hiperbola felel meg.

A Boyle-Mariott törvény könnyen értelmezhető molekuláris szinten is. Ha például a gáz térfogatát a felére csökkentjük, akkor a részecskék sűrűsége kétszeresére nő. Időegység alatt tehát kétszer annyi részecske ütközik a falnak, az általuk kifejtett erő pedig, ami a nyomást adja, megkétszereződik.



**4.1.6 ábra:** A tökéletes gáz izotermái három különböző hőmérsékleten.

Vizsgáljunk egy olyan állapotváltozást, amely során a gáz a kezdeti  $p_1, V_1$  állapotból állandó hőmérsékleten kitágulva jut el a végső  $p_2, V_2$  állapotba. Természetesen ez a folyamat önként csak akkor játszódik le, ha  $p_1 > p_2$ . A gáz tágulása során, a környezetén munkát végez. Ennek értéke:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (4.1.20)$$

Mivel az izoterm expanzió során a belső energia nem változik, ezért a gáz által végzett munkát a környezetből felvett hőnek kell fedeznie.

### Izobár állapotváltozás

Izobár folyamatoknál a gáz nyomása nem változik. A gáz térfogata és hőmérséklete közötti kapcsolatot az állapotegyenlet segítségével határozhatjuk meg. Eszerint állandó nyomáson a térfogat arányos a hőmérséklettel<sup>1</sup>.

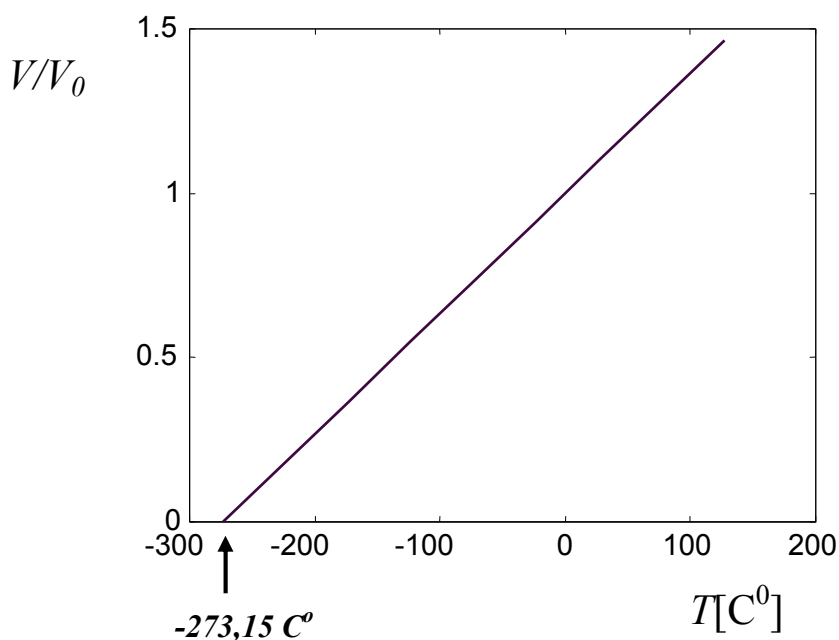
$$V = \text{konst.} \cdot T \quad (4.1.21)$$

Ezt az arányosságot konkrét formában fejezi ki a **Gay-Lussac törvény**.

$$V = V_0 [1 + \alpha(T - 273,15)] \quad (4.1.22)$$

ahol  $V_0$  a  $T=273$  K-hez tartozó térfogatot,  $\alpha$  pedig az izobár hőtágulási együtthatót jelöli. A reciprok hőmérséklet dimenziójú hőtágulási együttható értéke  $\alpha = 1/273,15$ .

A térfogat a hőmérséklet függvényében ábrázolva egyenest ad, amelynek meredekségét  $V_0$  értéke és az  $\alpha$  hőtágulási együttható határozza meg.



**4.1.7 ábra:** Tökéletes gáz izobár állapotváltozása

Állandó nyomáson kitáguló gáz 4.1.13 szerint felmelegszik. Legyen a kezdeti állapot  $V_1, T_1$ , a végső pedig  $V_2, T_2$ . A tágulás során végzett térfogati munka

$$W = -p(V_2 - V_1) \quad (4.1.23)$$

A  $T_2$  hőmérséklet eléréséhez szükséges energiát a környezetnek kell fedezni. A környezetből felvett

---

<sup>1</sup> Megjegyezzük, hogy a továbbiakban többször használjuk a *konst.* jelölést. Ez minden esetben más és más állandót jelöl.

$$Q = C_p(T_2 - T_1) \quad (4.1.24)$$

nagyságú hő az első főtétel szerint az entalpiaváltozást adja meg:

$$Q = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = H_2 - H_1 \quad (4.1.25)$$

### ***Izochor állapotváltozás***

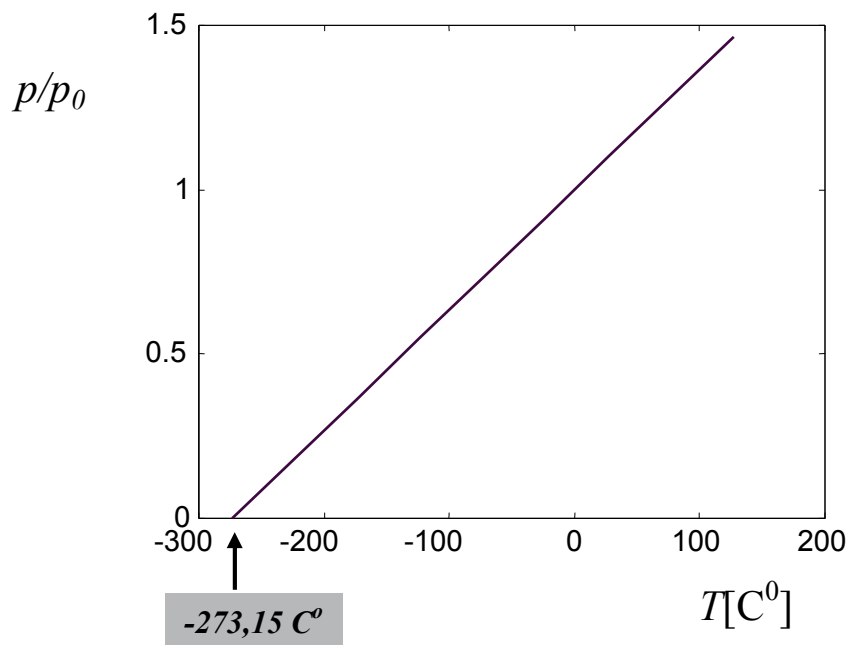
Izochor folyamatról akkor beszélünk, amikor zárt rendszer állapotváltozása során a térfogat állandó marad, csak a nyomás és a hőmérséklet változik. Ha a gáz állandó térfogatú edénybe van bezárva, akkor melegítés hatására nő a nyomása, hűtésnél pedig csökken. Ez összhangban van az állapotegyenlethez adódó alábbi egyenlettel:

$$p = \text{konst.} \cdot T \quad (4.1.26)$$

Ez a Gay-Lussac-féle második törvény, amit gyakran az alábbi formában írnak fel:

$$p = p_0 [1 + \beta(T - 273,15)] \quad (4.1.27)$$

ahol  $p_0$  a gáz nyomása  $T=273,15$  K-en és  $\beta$  az izochor feszülési együttható. Ennek értéke  $\beta = 1/273,15 \text{ K}^{-1}$ . A fenti összefüggésből következik, hogy a tökéletes gáz nyomása állandó térfogaton lineárisan nő a hőmérséklettel.



**4.1.8 ábra:** Tökéletes gáz izochor állapotváltozása

Mivel állandó térfogaton lejátszódó folyamatoknál munkavégzés nincs, ezért a környezetből felvett  $Q$  nagyságú hő teljes egészében a gáz belső energiáját növeli.

$$Q = U_2 - U_1 = C_V(T_2 - T_1) \quad (4.1.28)$$

### **Adiabatikus állapotváltozás**

Adiabatikus állapotváltozás során a rendszer nem cserél hőt a környezetével, így  $Q = 0$  és a (4.1.14)-es összefüggés alapján írhatjuk, hogy

$$dU_m = \frac{f_{sz}}{2} R \cdot dT = -p \cdot dV_m \quad (4.1.29)$$

A tökéletes gázra vonatkozó törvény segítségével fejezzük ki a nyomást a térfogat segítségével és rendezzük át a fenti differenciálegyenletet:

$$\frac{f_{sz}}{2} \frac{dT}{T} = -\frac{dV_m}{V_m} \quad (4.1.30)$$

Ebből az egyenletből rögtön kiolvasható, hogy a gáz adiabatikus összenyomásakor ( $dV_m < 0$ ) a hőmérséklet növekszik ( $dT > 0$ ), kitágulásnál pedig csökken. A fenti egyenlet megoldása a következő alakban írható:

$$\frac{f_{sz}}{2} \ln T = -\ln V_m + konst. \quad (4.1.31)$$

A logaritmus eltüntetése után kapjuk, hogy

$$V_m^{\frac{f_{sz}}{2}} \cdot T^{\frac{f_{sz}}{2}} = konst. \quad (4.1.32)$$

A gáztörvény ismételt alkalmazásával átírhatjuk a fenti egyenletet:

$$V_m^\gamma \cdot p = konst. \quad (4.1.33)$$

ahol a  $\gamma$  mennyiséget **adiabatikus exponensnek** nevezzük. Értéke

$$\gamma = \frac{f_{sz} + 2}{f_{sz}} \quad (4.1.34)$$

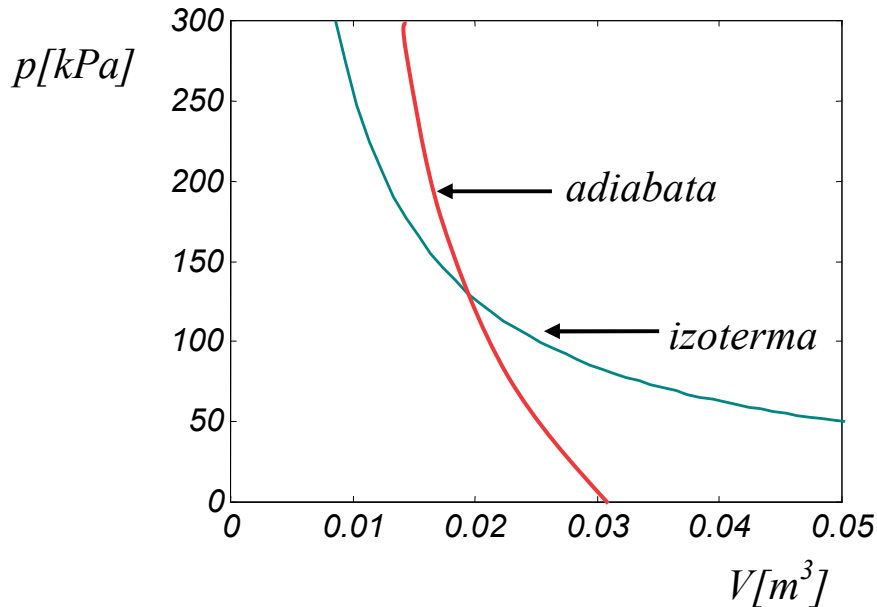
A fenti összefüggés segítségével megmondhatjuk azt, hogy milyen mértékben változik meg az adiabatikusan kiterjesztett, vagy összenyomott tökéletes gáz hőmérséklete. A (4.1.29)-es és a (4.1.33)-as egyenleteket az adiabatikus kompresszió **Poisson-féle egyenleteinek** nevezik.

Érdekes összehasonlítani  $p$  és  $V$  változását az adiabatikus és az izoterm állapotváltozásnál. Tekintsünk egy olyan izotermát és adiabatát, amelyek a  $p_0, V_0$  pontban metszik egymást. Ekkor az izoterma egyenlete

$$pV = p_0V_0 \quad (4.1.35)$$

az adiabatáé pedig

$$pV^\gamma = p_0V_0^\gamma \quad (4.1.36)$$



**4.1.9 ábra:** A tökéletes gáz izotermája és adiabatája.

Vizsgáljuk meg, hogy melyik izoterma a meredekebb. A meredekséget a nyomásnak a térfogat szerint vett differenciálhányadosa adja meg. Képezzük ezt a differenciálhányadost a két utóbbi egyenletből:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{izoterma} = -\frac{p}{V} \quad (4.1.37)$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{adiabata} = -\gamma \frac{p}{V} \quad (4.1.38)$$

Mivel  $\gamma$  értéke egynél mindig nagyobb (egyatomos tökéletes gáznál  $\gamma = 5/3$ ), ebből következik, hogy az adiabata meredekebb, mint az izoterma. Ezt mutatja be az 4.1.9 ábra. Ez a különbség a meredekségben annak a következménye, hogy izoterm expanzió során a rendszerbe hő formájában energiát juttatunk, ami biztosítja a hőmérséklet állandóságát. Ennek következtében a nyomás nem csökken olyan mértékben, mint adiabatikus kiterjedésnél. Az ábrán látszik, hogy az adiabata mentén a nyomás sokkal gyorsabban csökken, mint az izotermán. Ebből következik, hogy adott térfogatváltozás előidézéséhez szükséges munka adiabatikus expanzió esetén kisebb, mint izoterm kiterjedéskor.

A hang olyan mechanikai rezgés, amely hullám formájában terjed. A rezgések következtében a közegben folyton változik a nyomás. E változás rendkívül gyors, az emberi

fül számára halható hangoknál a nyomásváltozás frekvenciája a 20 Hz és a 20 kHz tartományában van. Ilyen gyors folyamatoknál nincs idő a környezettel való energia cserére, így azt mondhatjuk, hogy **a hang terjedése adiabatikus folyamat**. A hang  $v_s$  terjedési sebessége az anyag  $\rho$  sűrűségétől és a  $\kappa_s$  adiabatikus kompresszibilitástól az alábbi módon függ:

$$v_s = \sqrt{\frac{1}{\rho \kappa_s}} = \sqrt{\frac{B_s}{\rho}} \quad (4.1.39)$$

Az (1.1.6)-os összefüggéssel definiált adiabatikus kompresszibilitás a nyomás hatására bekövetkező térfogatváltozás nagyságára jellemző. E mennyiség helyett gyakran használják ennek  $B_s$ -sel jelölt reciprokát, az un. **tömb moduluszt**.

$$B_s = -V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_s \quad (4.1.40)$$

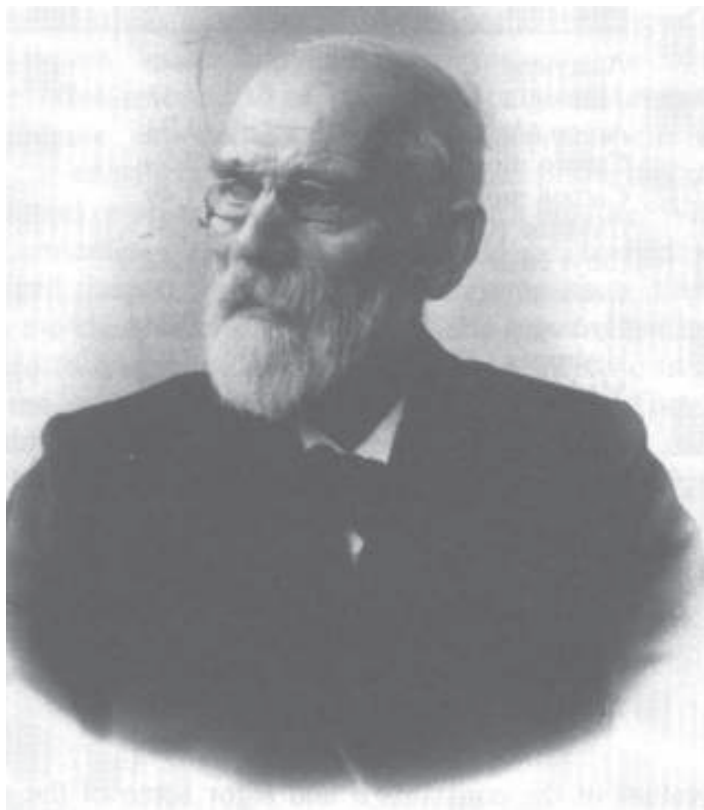
Tökéletes gázok adiabatikus állapotváltozásainál kihasználhatjuk a (4.1.38)-as állapotegyenletet és kifejezhetjük a nyomást a sűrűséggel. Ekkor a tömb moduluszra kapjuk, hogy

$$B_s = -V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_s = \gamma \cdot p = \gamma \cdot \frac{\rho R T}{M} \quad (4.1.41)$$

A (4.1.39)-es és a (4.1.41)-es egyenletek alapján hangsebesség mérésével meghatározhatjuk a gáz molekulatömegét, vagy annak ismeretében a  $\gamma$  hányados értékét.

$$v_s = \sqrt{\frac{\gamma R T}{M}} \quad (4.1.42)$$





***Johannes Diderik van der Waals (1837-1923) holland tudós***

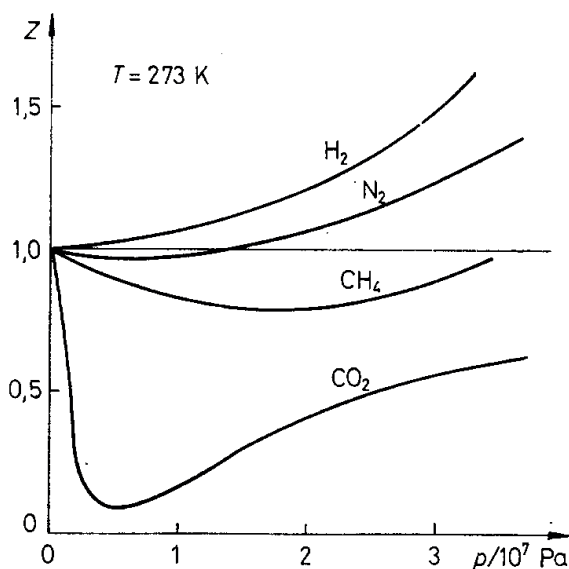
*Az amszterdami egyetem professzoraként kezdte el tanulmányozni a folyékony és gázállapot egymásba való átmenetének törvényszerűségeit. Felismerte, hogy gázok cseppfolyósítása egy kritikus hőmérséklet felett még igen nagy nyomás mellett sem lehetséges. Megállapította, hogy lezárt elektronhéjú atomok és molekulák között kialakuló vonzó kölcsönhatás tartják össze cseppfolyós és szilárd állapotban a molekulákat. 1910-ben állapotegyenletével kapcsolatos munkáiért nyerte el a Nobel díjat. van der Waals nevét a molekulák és atomok között fellépő viszonylag gyenge és rövid hatótávolságú kölcsönhatások, valamint a róla elnevezett állapotegyenlet őrzi.*

## 4.2 Reális gázok

Ha arra a kérdésre szeretnénk válaszolni, hogy a tökéletes gázra levezetett összefüggések alkalmazhatók-e reális rendszerek jellemzésére, akkor célszerű először a **kompresszibilitási tényezőt** megvizsgálni. Ennek definíciója a következő:

$$Z = \frac{pV_m}{RT} \quad (4.2.1)$$

Tökéletes gáznál ennek a mennyiségnek az értéke mindentől függetlenül egy. Ha egy valóságos gáz mért  $p, T$  és  $V_m$  adataiból meghatározzuk a kompresszibilitási tényezőt, akkor azt tapasztaljuk, hogy ennek értéke jelentős eltérést mutat a  $Z=1$ -es értéktől. Kis nyomásoknál általában negatív, míg nagy nyomásoknál pozitív eltérést tapasztalunk. Ezt jól mutatja a 4.2.1-es ábra, ahol a kompresszibilitási tényező látható a nyomás függvényében.



**4.2.1 ábra:** Néhány gáz kompresszibilitási tényezőjének függése a gáz nyomásától 273 K-en.

A kompresszibilitási tényezőben megmutatkozó tendenciák értelmezése újfajta - a reális gázok tulajdonságait pontosabban leíró - állapotegyenletek bevezetését indokolta. Ma már sokféle állapotegyenletet ismerünk. Ezek közös vonása, hogy a három állapotjelző mellett, anyagi tulajdonságokra jellemző paramétereket is tartalmaznak. A 4.2. Táblázatban mutatjuk be a legismertebb állapotegyenleteket. Ezek közül részletesebben csak a van der Waals és a viriál állapotegyenletekkel foglalkozunk.

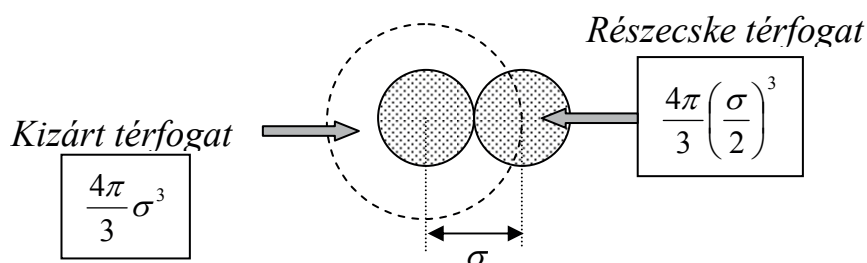
## 4.2 Táblázat: Gázok állapotegyenletei és kritikus paramétereik

	Egyenlet	Kritikus paraméterek		
		$p_c$	$V_c$	$T_c$
Tökéletes gáz	$p = \frac{RT}{V_m}$			
Van der Waals	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$ $p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$	$\frac{a}{27b^2}$	$3b$	$\frac{8a}{27bR}$
Berthelot	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m^2}$ $p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{T_r V_r^2}$	$\frac{1}{12} \left( \frac{2aR}{3b^3} \right)^{1/2}$	$3b$	$\frac{2}{3} \left( \frac{2a}{3bR} \right)^{1/2}$
Dieterici	$p = \frac{RTe^{-a/RTV_m}}{V_m - b}$ $p_r = \frac{e^2 T_r e^{-2/T_r V_r}}{2V_r - 1}$	$\frac{a}{4e^2 b^2}$	$2b$	$\frac{a}{4Rb}$
Beattie-Bridgman	$p = \frac{(1 \pm \gamma)RT(V_m + \beta) \pm \alpha}{V_m^2}$ $\alpha = a_0 \left( 1 + \frac{a}{V_m} \right); \beta = b_0 \left( 1 - \frac{a}{V_m} \right); \gamma = \frac{c_0}{V_m T^3}$			
Viriál (Kammerlingh-Onnes)	$p = \frac{RT}{V_m} \left\{ 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots \right\}$			

Megjegyezzük, hogy a van der Waals-, Berthelot- és Dieterici egyenletekben szereplő  $a$  és  $b$  állandók értéke nem azonos. A táblázatban szereplő kritikus paramétereikről a következő fejezetben lesz szó.

### 4.2.1 Reális gázok van der Waals féle állapotegyenlete

A tökéletes gáztörvénytől való ellentétes irányú eltérések arra utalnak, hogy legalább két hatást kell figyelembe vennünk. **Johannes van der Waals** szerint ezek egyike, hogy a gázmolekulák valóságos térfogata csökkenti a rendelkezésre álló teret. Ha egy mólnyi gázban  $b$ -vel jelöljük a molekulák számára hozzá nem férhető, un. kizárt térfogatot, akkor a tökéletes gáz állapotegyenletébe  $V_m$  helyett  $(V_m - b)$ -t kell írunk. Gömb alakú molekuláknál a  $b$  mennyiség a molekula geometriai térfogatának a négyszerese. A merev gömbnek tekintett molekulák tömegközéppontjai csak  $\sigma$  nagyságú távolságra közelíthetik meg egymást.  $\sigma$  a molekula átmérőjét jelenti. A 4.2.2 ábrán szaggatott vonallal kijelölt gömb jelenti azt a térfogatot amelynél jobban nem közelítheti meg egymást két molekula. Mivel ez a kizárt térfogat két részecskéhez tartozik, így az egyetlen molekulára jutó hányad ebből  $2\pi/3 \cdot \sigma^3$ , ami a  $4\pi/3 \cdot (\sigma/2)^3$  molekula térfogat négyszerese.



4.2.2 ábra: A kizárt térfogat hatás szemléltetése

A másik korrekciót a molekulák között ható kölcsönhatások indokolják van der Waals szerint. A részecskék közötti vonzás úgy hat, mintha a külső nyomás nagyobb lenne a ténylegesnél. Mivel az intermolekuláris vonzó kölcsönhatások fordítottan arányosak a távolság hatodik hatványával (lásd Lennard-Jones-féle potenciál), azaz a térfogat második hatványával, a nyomás korrekcióját ennek figyelembe vételével tehetjük meg. A tökéletes gáz állapotegyenletébe  $p$  helyett  $(p + a/V_m^2)$ -et kell írni, ahol az  $a$  paraméter értéke a gáz minőségétől függ. Az  $a/V_m^2$  mennyiséget a szakirodalomban belső nyomásnak nevezik (lásd 4.2.3 fejezet). Reális gázok van der Waals-féle állapotegyenlete egy mól gázra felírva a következő:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right) \cdot (V_m - b) = RT \quad (4.2.2)$$

$n$  mól gáz esetén a van der Waals-féle állapotegyenlet a következő alakban írhatjuk:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right) \cdot (V - nb) = nRT \quad (4.2.3)$$

A fenti egyenletek nem csak gázok, hanem folyadékok jellegzetes viselkedését is leírják. Néhány anyag van der Waals paramétereinek értékét a 4.3. táblázatban mutatjuk be.

**4.3 Táblázat:** Néhány anyag van der Waals paramétereinek értéke  $T=273,15\text{ K}$ -en.

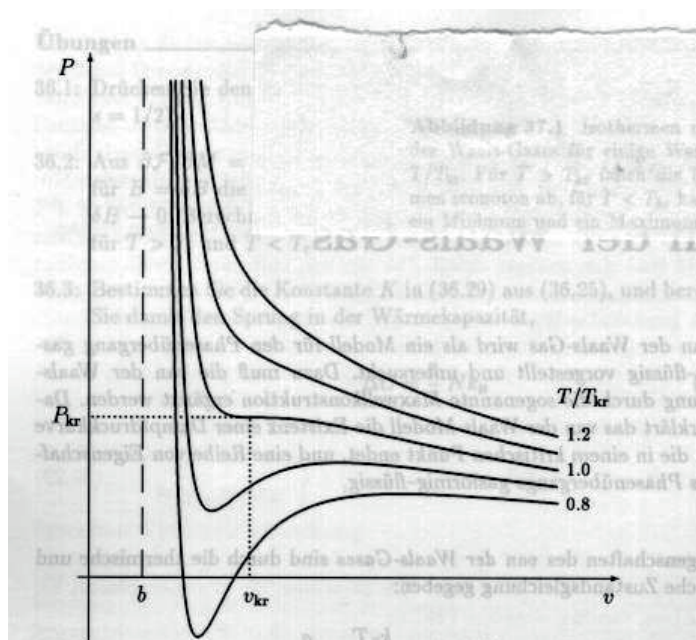
Anyag	$a\text{ [m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{Pa}]$	$b\text{ [cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$
He	0,0034	23,9
$H_2$	0,024	26,7
$CO_2$	0,365	42,8
$H_2O$	0,554	30,4

A táblázat adatai alapján megállapítható, hogy minél könnyebben cseppfolyósodik egy gáz, annál nagyobb az  $a$  paraméter értéke.

A következőkben azt elemezzük, hogy a van der Waals-féle állapot-egyenlet milyen függést ad a nyomás, a térfogat és a hőmérséklet kapcsolatára. Célszerű izotermákat vizsgálni, ezért fejezzük ki a nyomást a (4.2.2)-es egyenletből.

$$p = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2} \quad (4.2.4)$$

Különböző hőmérsékleten számítva a nyomást a térfogat függvényében a 4.12 ábrán mutatjuk be.



**4.2.3 ábra:** Reális gázok redukált izotermái a van der Waals állapot egyenlet alapján

Az ábrán megfigyelhető, hogy az izotermák alakja jellegében különbözik egymástól. A tökéletes gáz izotermáival szemben a reális gázok izotermái a hiperbolától eltérő alakot is felvehetnek. Magas hőmérsékleten az izoterma a tökéletes gázokéhoz hasonlóan monoton

csökkenő. A hőmérséklet csökkentésével az izotermák monoton jellege megváltozik. Egy bizonyos  $T = T_c$  kritikus hőmérsékleten megjelenik egy vízszintes inflexió. A hőmérséklet további csökkentésével olyan tartományt is találunk, amelyen belül a nyomás a térfogat növelésével nem csökken, hanem növekszik. Ez a viselkedés ellentmondásban van a termodinamikai stabilitás 1.6.1-es fejezetben tárgyalt alábbi kritériumával (1.6.26)-os egyenlet:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0 \quad (4.2.5)$$

Ez azt jelenti, hogy abban az intervallumban, amelyben a fenti egyenlőtlenség nem teljesül a gáz nem létezhet. Elveszíti termodinamikai stabilitását és egy másik fázissá, jelen esetben folyadék fázissá alakul át. A van der Waals egyenlet alapján tanulmányozhatjuk a **kondenzáció** jelenségét.

Ha a termodinamikai stabilitás elvesztését és az új fázis megjelenését a hőmérséklet függvényében vizsgáljuk, akkor megállapíthatjuk, hogy a (4.2.5)-ös egyenlőtlenség a hőmérséklet csökkentéskor, leghamarabb a  $T_c$  hőmérséklet elérésekor, az inflexiós pontnál válik érvénytelenné. A  $p - V$  izotermán az inflexiós pontot **kritikus pontnak** nevezzük. A kritikus ponthoz tartozó koordinátákat **kritikus hőmérsékletnek**, **kritikus nyomásnak** és **kritikus térfogatnak** nevezzük. Mivel a kritikus pont az izoterma vízszintes inflexiójának felel meg, ezért ennek matematikai feltételeit megadhatjuk az első és második deriváltak segítségével:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \quad (4.2.6)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (4.2.7)$$

Végezzük el a (4.2.2)-es van der Waals egyenleten a fenti két műveletet. Mólnyi mennyiségű gáz esetén.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_{T_c} = \frac{-RT_c}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0 \quad (4.2.8)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_m - b)^3} + \frac{6a}{V_m^4} = 0 \quad (4.2.9)$$

A fenti két egyenletből, valamint a kritikus pontokra felírt eredeti van der Waals féle egyenletből kifejezhetjük a kritikus állapotjelzőket a van der Waals paramétereket segítségével. E három egyenletből azt kapjuk, hogy

$$V_{m,c} = 3b \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad (4.2.10)$$

A kritikus állapotjelzők közül a kritikus nyomás és kritikus hőmérséklet a molekulák között ható vonzó kölcsönhatások erősségétől is függ, míg a kritikus térfogatot kizárólag a molekulák saját térfogata határozza meg. Megvizsgálhatjuk azt is, hogy a reális gáz viselkedése a kritikus pontban milyen mértékben tér el a tökéletes gáz viselkedésétől. Ehhez számítsuk ki a kritikus állapothoz tartozó kompresszibilitási tényezőt.

$$Z_c = \frac{p_c V_{m,c}}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0,375 \quad (4.2.11)$$

Megállapíthatjuk, hogy a kritikus pontban a kompresszibilitási tényező nagymértékben tér el a tökéletes gáz 1-es értékétől, valamint azt is, hogy ez a mennyiség gázok minőségétől független univerzális állandó.

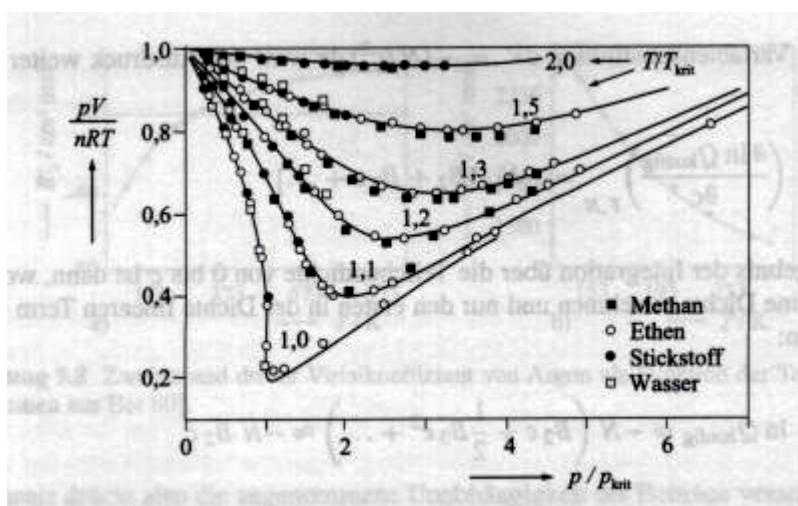
$a$  és  $b$  paraméterek kifejezhetők a kritikus állapotjelzőkkel. Ehhez vezessük be az un. **redukált állapotjelzőket**. Ezeket definiáljuk az alábbi módon:

$$\tilde{T} = \frac{T}{T_c} \quad \tilde{p} = \frac{p}{p_c} \quad \tilde{V} = \frac{V_m}{V_{m,c}} \quad (4.2.12)$$

A redukált állapotjelzőkkel kifejezett van der Waals egyenlet a következő:

$$\left( \tilde{p} + \frac{3}{\tilde{V}^2} \right) \left( \tilde{V} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \tilde{T} \quad (4.2.13)$$

Vegyük észre, hogy a fenti állapotegyenlet nem tartalmaz molekuláris paramétereket. Eszerint valamennyi gáz a redukált állapotjelzők függvényében azonos módon viselkedik. A dimenzió nélküli (redukált) állapotjelzők kapcsolatában tehát valamennyi anyag közös sajátossága tükröződik.



**4.2.4 ábra:** A kompresszibilitási tényező a redukált nyomás és a redukált hőmérséklet függvényében. [5]

A van der Waals egyenletből levezettük, hogy létezik egy  $f(\tilde{T}, \tilde{V}, \tilde{p}) = 0$  általános állapotegyenlet, amely azt jelenti, hogy azonos redukált állapotjelzőkkel rendelkező gázok

azonos módon viselkednek. Most hasonlítsuk össze a kísérleti  $(\tilde{T}, \tilde{V}, \tilde{p})$  adatokat a redukált állapotegyenlettel. A 4.2.4 ábra négy gáz redukált izotermáit mutatja a redukált nyomás függvényében. Az ábrán a redukált térfogat helyett a kompresszibilitási tényezőt tüntettük fel. A kísérleti adatok is mutatják, ha két különböző gáz két redukált állapotjelzője megegyezik, ekkor “megfelelő állapotban” vannak, ami azt jelenti, hogy a harmadik redukált állapotjelzőjüknek is meg kell egyeznie. Ezt a tételt a **megfelelő állapotok tételének** nevezzük. A megfelelő állapotok tétele ugyan nem szigorúan igaz, a gyakorlatban mégis eredményesen alkalmazható.

A 4.2.4 ábrán látható, hogy a (4.2.13)-as egyenletnek megfelelően, a különböző anyagok azonos redukált hőmérséklethez tartozó pontjai azonos görbére esnek, ami a megfelelő állapotok tételének kísérleti bizonyítékát jelenti. A megfelelő állapotok tételének óriási gyakorlati jelentősége van. A termodinamikai tulajdonságok megállapítása érdekében olyan diagramot készítenek, amely ordinátáján a keresett tulajdonság, abszcisszáján pedig a redukált nyomás, vagy redukált térfogat áll. Ilyen diagram például a 4.2.4 ábrán bemutatott kompresszibilitási tényező a redukált nyomás függvényében különböző redukált hőmérsékleteknél. Ha például egy gáz adott hőmérséklethez és nyomáshoz tartozó moláris térfogatára vagyunk kíváncsiak, akkor úgy járunk el, hogy először a kritikus állapotjelzők segítségével meghatározzuk az adott állapothoz tartozó redukált paramétereket, majd leolvassuk a 4.2.4 ábráról az ehhez az állapothoz tartozó kompresszibilitási tényezőt és végül ebből kiszámítjuk a keresett móltérfogatot. Egykomponesű gázoknál a megfelelő állapotok tétele alapján történő számítások hibája kevesebb, mint 5 %.

A van der Waals egyenlet alapján levezetett megfelelő állapotok tétele olyan mértékben érvényes, amilyen mértékben maga a van der Waals egyenlet.



#### 4.2.2 A viriál állapotegyenlet

A tökéletes gáz viselkedésétől kismértékű eltérést mutató gázok termodinamikai leírására használjuk a viriál állapotegyenlet, amely egyike a reális gázok gyakran használt állapotegyenletének. A viriál kifejezés a latin eredetű “erő” szóból származik. Ez az elnevezés arra utal, hogy a tökéletes gáz tulajdonságaitól való eltérésért elsősorban a molekulák között ható erők a felelősek. Abból indul ki, hogy minél nagyobb a nyomás, azaz minél közelebb vannak egymáshoz a molekulák, annál jelentősebb az ideális viselkedéstől való eltérés. A molekuláris kölcsönhatásokból adódó „korrekciókat” a tökéletes gáz állapotegyenletének az  $1/V_m$  szerint sorbafejtett változatával veszi figyelembe:

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots \quad (4.2.14)$$

ahol  $B(T)$  és  $C(T)$  a második, illetve a harmadik **virial együttható**.

A kísérleti tapasztalatok szerint mind a második, mind pedig a harmadik viriálegyüttható jelentős hőmérsékletfüggést mutat, a hőmérséklet növelésével általában értékük növekszik. A viriálegyütthatók a molekuláris kölcsönhatásokkal hozhatók kapcsolatba. Ezt tükrözi a (4.2.14)-es egyenlet, mert a sorfejtési paraméter, a reciprokmoláris térfogat, arányos a molekulák közötti átlagos távolsággal és ezen keresztül kapcsolatba hozható az intermolekuláris kölcsönhatások erősségével. Vegyük észre azt, hogy a viriál korrekciók számértéke balról jobbra jelentősen csökken, mivel a nevező értéke hatványozottan nő. A harmadik viriálegyütthatós tag a szokásos moláris térfogatok esetén elhanyagolható a második mellett. A (4.2.14)-es egyenlet kis nyomásoknál gyakran alkalmazott formája

$$pV_m = RT + B(T) \cdot p + \dots \quad (4.2.15)$$

(A fenti egyenletben a moláris térfogatot a tökéletes gázokra vonatkozó törvénnyel számoltuk át nyomássá.) Ebben az esetben a  $pV_m$  szorzat és vele együtt a kompresszibilitási tényező is lineárisan változik a nyomással. Nagyobb nyomásoknál a lineáris viselkedéstől eltérés tapasztalható, mivel az intermolekuláris kölcsönhatások mellett mind számottevőbbé válik a molekulák saját térfogatának szerepe. Nagy nyomásoknál ugyanis a kis moláris térfogat miatt a molekulák saját térfogata egyre nagyobb hányadát teszi ki az össztérfogatnak.

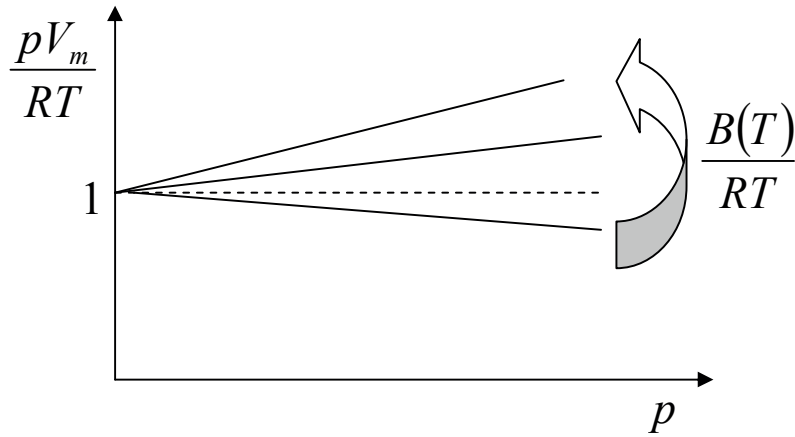
A van der Waals állapotegyenletet összevethetjük a viriál egyenlettel. Ehhez fejezzük ki a van der Waals egyenletből a  $pV_m / RT$  kompresszibilitási tényezőt:

$$\frac{pV_m}{RT} = \frac{V_m}{V_m - b} - \frac{a}{RTV_m} = \frac{1}{1 - \frac{b}{V_m}} - \frac{a}{RTV_m} \quad (4.2.16)$$

Általában igaz, hogy  $1 \gg \frac{b}{V_m}$ , ezért a fenti egyenlet jobb oldalának első tagját fejtsük sorba. (0.16)-szerinti sorfejtést az első tagig elvégezve kapjuk, hogy

$$\frac{pV_m}{RT} = \frac{V_m}{V_m - b} - \frac{a}{RTV_m} = 1 + \frac{b}{V_m} - \frac{a}{RTV_m} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \cdot \frac{1}{V_m} \quad (4.2.17)$$

A (4.2.15)-ös összefüggés szerint reális gázok kompresszibilitási tényezője lineárisan változik a nyomással, ahogy azt az alábbi ábra mutatja.



**4.2.5 ábra:** A  $pV_m/RT$  hányados a nyomás függvényében a kis nyomások tartományában a viriálegyenlet alapján. A vízszintes szaggatott vonal a tökéletes gázhoz tartozó függést mutatja

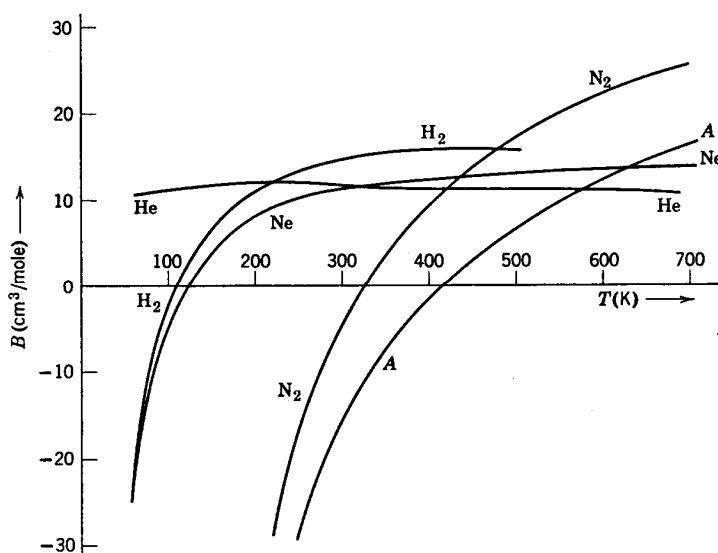
A (4.2.14)-es és a (4.2.17)-es egyenletek összevetéséből következik, hogy az egyenes meredeksége a második viriálegyütthatóval kapcsolatos, amelynek van der Waals paraméterekkel kifejezett értéke a következő:

$$B(T) = \left(b - \frac{a}{RT}\right) \quad (4.2.18)$$

Vegyük észre, hogy a (4.2.17)-es egyenlet szerint a reális gáz kis nyomáson mért izotermáinak  $p \rightarrow 0$  extrapolációjával a tökéletes gázhoz tartozó  $pV_m = RT$  szorzatot kapjuk meg:

$$pV_m = RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \cdot \frac{RT}{V_m} = RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \cdot p \quad (4.2.19)$$

Megemlítjük, hogy ez az eredmény általánosan érvényes. A (4.2.19)-as egyenletből az is látszik, hogy az izoterma meredeksége akkor növekszik a nyomással, ha a második viriálegyüttható pozitív, azaz teljesül a  $b > a / RT$  feltétel. Negatív meredekséget (negatív második viriálegyütthatót) akkor kapunk, ha  $b < a / RT$ . Arra is következtethetünk, hogy a második viriálegyüttható a hőmérséklet növelésével nő. Az alacsony hőmérsékleten rendszerint negatív második viriálegyüttható a hőmérséklet növelésével előjelet vált. A 4.2.6 ábrán mutatjuk be néhány gáz második viriál együtthatójának hőmérséklettől való függését.



**4.2.6 ábra:** A második viriálegyüttható függése a hőmérséklettől. [6]

A viriálegyütthatók hőmérsékletfüggéséből következik, hogy minden gáznál található egy olyan  $T_B$  hőmérséklet, amelynél a második viriálegyüttható értéke éppen zérus ( $b - a / RT_B = 0$ ). Ezt a hőmérsékletet **Boyle hőmérsékletnek** nevezzük. Ehhez az alábbi, van der Waals paraméterekkel kifejezett feltétel tartozik:

$$T_B = \frac{a}{Rb} \quad (4.2.20)$$

A reális gáz Boyle hőmérsékleten meghatározott izotermája a  $pV_m - p$  koordináta rendszerben - a második viriálegyüttható eltűnése miatt - vízszintes egyenessel kezdődik. **A Boyle hőmérsékleten, a kis nyomások tartományában, a reális gáz úgy viselkedik, mintha ideális lenne.** Ez a virtuális idealitás a kizárt térfogat hatás és a vonzó kölcsönhatások kompenzációjának következménye.

#### 4.2.2.1 A második viriál együttható és a molekuláris kölcsönhatások kapcsolata

Célunk a viriál együttható és a molekuláris kölcsönhatások kapcsolatának felderítése, ezért (4.2.14)-es összefüggést molekuláris mennyiségekkel írjuk fel kihasználva a  $pV = Nk_B T$  alakú gáztörvényt:

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{N}{V} + \frac{N^2}{V^2} B(T) + \dots = \rho + B(T)\rho^2 + \dots \quad (4.2.21)$$

ahol  $\rho = N/V$  jelöli a molekulák sűrűségét.

A  $p_b$  belső nyomás a részecskék között ható intermolekuláris kölcsönhatások makroszkopikus jellemzője. Megmutatja, hogy milyen mértékben változik meg a belső energia a izoterm térfogatváltozás során:

$$p_b \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad (4.2.22)$$

Állandó hőmérsékleten a belső energia kinetikus része nem változik, csak a molekuláris kölcsönhatásokkal kapcsolatos, ezért írhatjuk, hogy

$$p_b \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial U_{kölcs}}{\partial V} \right)_T \quad (4.2.23)$$

A molekuláris kölcsönhatások energiáját a  $g(r)$  párkorrelációs függvény és a kölcsönhatási energia távolságtól való függéséből,  $\varepsilon(r)$ -ből határozhatjuk meg. Eszerint egyetlen molekulára jutó kölcsönhatási energia:

$$u_{kölcs} = \frac{U_{kölcs}}{N} = 2\pi\rho \cdot \int_0^\infty \varepsilon(r)g(r) \cdot r^2 dr \quad (4.2.24)$$

Kis molekula sűrűségű rendszereknél, ahol csak párkölcsönhatások dominálnak a párkorrelációs függvény - definíciójánál fogva - a Boltzmann faktorról egyezik meg:

$$g(r) = \exp\left[ -\frac{\varepsilon(r)}{k_B T} \right] \quad (4.2.25)$$

Ezt a kifejezést felhasználva  $u_{kölcs}$ -ra a következőképpen adhatjuk meg:

$$u_{kölcs} = 2\pi\rho \cdot \int_0^\infty \varepsilon(r) \exp\left[ -\frac{\varepsilon(r)}{k_B T} \right] \cdot r^2 dr \quad (4.2.26)$$

Fejezzük ki a belső nyomást az egyetlen molekulára jutó kölcsönhatási energiával. Használjuk ki azt, hogy állandó mennyiségű molekula esetén a molekulák közötti átlagos távolság a sűrűség megváltozása miatt változik.

$$p_b = \left( \frac{\partial U_{\text{kölcs}}}{\partial V} \right)_T = \left[ \frac{\partial (U_{\text{kölcs}} / N)}{\partial (V / N)} \right]_T = \left[ \frac{\partial (u_{\text{kölcs}})}{\partial (1 / \rho)} \right]_T = -\rho^2 \cdot \left( \frac{\partial u_{\text{kölcs}}}{\partial \rho} \right)_T \quad (4.2.27)$$

A felső két egyenlet összevetésével kifejezhetjük a belső nyomást a molekuláris kölcsönhatások  $\varepsilon(r)$  potenciálfüggvényével:

$$p_b = -\rho^2 \cdot \left( \frac{\partial u_{\text{kölcs}}}{\partial \rho} \right)_T = -2\pi\rho^2 \cdot \int_0^\infty \varepsilon(r) \exp\left[-\frac{\varepsilon(r)}{k_B T}\right] \cdot r^2 dr \quad (4.2.28)$$

A 4.2.3 fejezetben megadjuk a belső nyomás többféle kifejezését. Ezek közül válasszuk a (4.2.47)-es egyenletet és ezt alakítsuk tovább:

$$p_b = \left( \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial V} \right)_T = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{p}{T} \right)_V = - \frac{\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{p}{T} \right)_V}{\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{T} \right)} = - \left[ \frac{\partial \left( \frac{p}{k_B T} \right)}{\partial \left( \frac{1}{k_B T} \right)} \right] = -\rho^2 \cdot \left( \frac{\partial u_{\text{kölcs}}}{\partial \rho} \right)_{T, \rho} \quad (4.2.29)$$

Most próbáljuk meg a molekuláris kölcsönhatásokkal kifejezett kölcsönhatási energiát is  $1/k_B T$  szerinti deriváltként kifejezni. Használjuk ki az alábbi azonosságot:

$$\int_0^\infty \left( \varepsilon(r) \cdot \exp\left[-\frac{\varepsilon(r)}{k_B T}\right] \right) r^2 dr = \frac{d}{d\left(\frac{1}{k_B T}\right)} \int_0^\infty \left( 1 - \exp\left[-\frac{\varepsilon(r)}{k_B T}\right] \right) r^2 dr \quad (4.2.30)$$

$$p_b = - \left[ \frac{\partial \left( \frac{p}{k_B T} \right)}{\partial \left( \frac{1}{k_B T} \right)} \right]_\rho = -2\pi\rho^2 \cdot \frac{d}{d\left(\frac{1}{k_B T}\right)} \int_0^\infty \left( 1 - \exp\left[-\frac{\varepsilon(r)}{k_B T}\right] \right) r^2 dr \quad (4.2.31)$$

Mivel a fenti egyenlet mindkét oldala  $(1/k_B T)$  szerinti derivált, ezért fenn áll az alábbi egyenlőség:

$$\frac{p}{k_B T} = \text{konst} + 2\pi\rho^2 \cdot \int_0^\infty \left( 1 - \exp\left[-\frac{\varepsilon(r)}{k_B T}\right] \right) r^2 dr \quad (4.2.32)$$

a konstans értékét abból a feltételből határozhatjuk meg, hogy  $\rho \rightarrow 0$  határesetben vissza kell kapnunk a tökéletes gázra vonatkozó  $p / k_B T = \rho$  törvényt.

$$\frac{p}{k_B T} = \rho \left[ 1 + 2\pi\rho^2 \cdot \int_0^\infty \left( 1 - \exp\left[ \frac{-\varepsilon(r)}{k_B T} \right] \right) r^2 dr \right] \quad (4.2.33)$$

Az (4.2.21)-es és (4.2.33)-as egyenletek összehasonlításából rögtön következik, a második viriálegyüttható és a molekuláris kölcsönhatás potenciálfüggvényének kapcsolata:

$$B(T) = 2\pi \int_0^\infty \left( 1 - \exp\left[ \frac{-\varepsilon(r)}{k_B T} \right] \right) r^2 dr \quad (4.2.34)$$

Az előző fejezetben láttuk, hogy a második viriálegyüttható a molekulák közötti kölcsönhatásokkal és a kizárt térfogattal kapcsolatos. Itt nem részletezett statisztikus fizikai számítások alapján ez a viriál együttható kifejezhető a molekulák párkölcsönhatásának energiájával:

$$B(T) = 2\pi N \int_0^\infty \left( 1 - \exp\left[ \frac{-V(r)}{k_B T} \right] \right) r^2 dr \quad r < \sigma \quad (4.2.35)$$

Ha  $r > \sigma$ , akkor  $B(T) = 0$ . A (4.2.35)-ös kifejezés lehetőséget teremt arra, hogy a molekuláris kölcsönhatások figyelembe vételével kiszámítsuk a második viriálegyüttható értékét, vagy a fordított esetben a kísérletekkel meghatározott viriál együtthatóból próbálunk meg következtetéseket levonni az intermolekuláris kölcsönhatások természetére.

Ha a legegyszerűbb modellt, a merev gömb modellt vesszük, akkor a (4.2.21)-es kifejezés alapján a második viriál együtthatóra kapjuk, hogy

$$B = 2\pi N \int_0^\sigma (1 - \exp(-\infty)) r^2 dr = 2\pi N \int_0^\sigma r^2 dr = 2\pi N \frac{\sigma^3}{3} \quad (4.2.36)$$

A merev gömb modell szerint a fenti második viriál együttható a molekulák számától és saját térfogatától függ, független a hőmérséklettől. Ezt az eredményt pontosíthatjuk, ha a molekulák közötti vonzást is figyelembe vesszük. A (3.1.3) - (3.1.5) párpotenciálok segítségével a második viriál együtthatóra az alábbi egyenletből határozhatjuk meg:

$$B(T) = 2\pi N \int_0^\sigma (1 - \exp[-\infty]) r^2 dr + 2\pi N \int_0^{\sigma_v} \left( 1 - \exp\left[ \frac{-\varepsilon_0}{k_B T} \right] \right) r^2 dr \quad (4.2.37)$$

A fenti integrálok kiszámítása után az eredmény:

$$B(T) = 2\pi N \frac{\sigma^3}{3} \left\{ 1 - \left[ \left( \frac{\sigma_v}{\sigma} \right)^3 - 1 \right] \left[ \exp\left( \frac{\varepsilon_0}{k_B T} \right) - 1 \right] \right\} \quad (4.2.38)$$

A fenti összefüggés már visszaadja a második viriál együttható hőmérséklet függését. Könnyen belátható, ha  $\varepsilon_0 \gg k_B T$ , akkor a második viriálegyüttható értéke kisebb, mint a kölcsönhatás mentes merev gömb alakú molekulák viriálegyütthatója. A vonzás következtében  $B'$  negatív értéket is felvehet. Az is kiolvasható a (4.2.38)-as összefüggésből,

hogy a második viriálegyüttható a hőmérséklet növelésével növekszik. Kifejezhetjük a Boyle hőmérsékletet is a  $B(T = T_B) = 0$  feltétel segítségével:

$$T_B = \frac{\varepsilon_0}{k_B} \left[ \ln \frac{(\sigma_v / \sigma)^3}{(\sigma_v / \sigma)^3 - 1} \right]^{-1} \quad (4.2.39)$$

A fenti egyenletből kiolvasható, hogy minél erősebb a molekulák közötti vonzás (minél nagyobb  $\varepsilon_0$ ), annál nagyobb  $T_B$  értéke.

A (3.1.6)-os Lennard-Jones féle párkölcsönhatási energia a második viriál együttható pontosabb meghatározását teszi lehetővé. Ennél azonban a nehézség abból adódik, hogy az integrálást analitikus formában nem lehet elvégezni, numerikus módszerek alkalmazásával azonban a kísérleti adatokkal jó egyezés mutatkozik.

### 4.2.3 A belső nyomás kísérleti meghatározása

A  $p_b$  belső nyomás a részecskék között ható intermolekuláris kölcsönhatásokat jellemzi. Megmutatja, hogy milyen mértékben változik meg a belső energia a - molekuláris kölcsönhatások miatt - izoterm térfogatváltozás során:

$$p_b \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad (4.2.40)$$

Közvetlen meghatározására nincs mód, mivel a belső energiát, vagy annak változását mérni nem tudjuk.

Gázok belső energiájának a függését a térfogattól elsőként **Joule** tanulmányozta. Vett két üvegballont, amelyek egymással elzáró csappal ellátott üvegcsövön érintkeztek. Az egyik ballont gázzal töltötte meg, a másik ballomból pedig kiszivattyúzta a levegőt. Ezután ezt az üvegrendszert ismert hőmérsékletű folyadékba helyezte. A termikus egyensúly beállta után kinyitván a csapot a gáz térfogati munkavégzés nélkül áramlott az üres ballonba, míg a nyomás ki nem egyenlítődt. Azt tapasztalta, hogy a temperáló folyadék hőmérséklete nem változott, miközben a gáz térfogata és nyomása megváltozott.

Mivel vákuummal szembeni kiterjedésnél munkavégzés nincs ( $p = 0$ ), a hőmérséklet állandósága azt mutatja, hogy a termodinamikai rendszer hőt nem vett, és nem is adott le. Ennél fogva az első főtétele alapján, a belső energia értéke állandó maradt a gáz kitágulása során. Megjegyezzük, hogy Joule kísérletéből levont következtetések szigorúan véve csak tökéletes gázokra érvényes, amelyeknél a molekuláris kölcsönhatások teljes mértékben elhanyagolhatók és így

$$p_b = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (\text{tökéletes gázoknál}) \quad (4.2.41)$$

Reális gázoknál - a kísérleti tapasztalatok szerint - nem túl nagy hidrosztatikai nyomásnál a belső nyomás pozitív érték, ami a részecskék között ható intermolekuláris kölcsönhatások vonzó jellegére utal.

A következőkben megmutatjuk azt, hogyan határozható meg a belső nyomás gázok állapotegyenletének segítségével. Ezzel a példával azt is illusztrálni szeretnénk, hogy a parciális deriváltak ügyes alkalmazásával miként lehet nehezen mérhető mennyiségek értékét meghatározni más mérések felhasználásával. Célunk a  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$  derivált értékének meghatározása mérhető mennyiségek segítségével. Amit kihasználunk az a vegyes másodrendű parciálisok egyenlőségére vonatkozó (0.6)-os összefüggés. Először meg kell konstruálnunk azt a függvényt, mely tartalmazza a belső energiát.

A fundamentális egyenlet felhasználásával ( $dn = 0$ ) a belső nyomást definiáló egyenlet átírható:

$$p_b = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial}{\partial V} (TdS - pdV) = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \quad (4.2.42)$$



Még most sem tudunk többet, mert az entrópia térfogat szerinti deriváltja sem sokat árul el. Vegyük észre, hogy az entrópia térfogat szerinti deriváltja a szabadenergia vegyes másodrendű parciálisa, ugyanis (1.4.32)-es összefüggés alapján az entrópiát kifejezhetjük a szabadenergia hőmérséklet szerinti deriváltjának negatívjával:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial V}\right) = \frac{\partial}{\partial V} \left( -\frac{\partial A}{\partial T} \right) = -\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T} \quad (4.2.43)$$

Mivel a deriválás sorrendje felcserélhető, ezért írhatjuk, hogy

$$\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V} = -\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right) = -\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (4.2.44)$$

A fenti egyenletnél kihasználtuk azt, hogy az (1.4.30)-as összefüggés szerint, szabadenergia térfogat szerinti változása az a negatív nyomás. A vegyes másodrendű parciálisok azonosságából következik, hogy

$$\left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (4.2.45)$$

Ennek segítségével a belső nyomásra azt kapjuk, hogy

$$p_b = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (4.2.46)$$

Ez az összefüggés általános érvényű. Bármely rendszer belső energiájának térfogattól való függését, a belső nyomást, számítás útján meghatározhatjuk, ha ismerjük a rendszer állapotegyenletét. Megjegyezzük, hogy a belső nyomást más formában is ki lehet fejezni. Vegyük észre, hogy a (4.2.46)-os összefüggés jobb oldala nem más, mint a  $p/T$  törzfüggvény hőmérséklet szerinti deriváltjának  $T^2$  szerese. A belső nyomásnak a  $p/T$  hányadossal kifejezett formáját **Helmholtz egyenletnek** nevezik.

$$p_b = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{p}{T} \right)_V \quad (4.2.47)$$

A fenti egyenletek szerint a tökéletes gáz belső nyomása zérus, azaz belső energiája független a térfogattól.

Reális gázok belső nyomást meghatározhatjuk a van der Waals féle állapotegyenlet segítségével. Ha elvégezzük a kijelölt műveleteket, akkor azt kapjuk, hogy

$$p_b = \frac{a}{V_m^2} \quad (4.2.48)$$

Reális gázoknál a belső nyomás pozitív érték, ami a részecskék között ható intermolekuláris kölcsönhatások vonzó jellegére utal.

A belső nyomás ismeretében meghatározhatjuk a van der Waals gáz moláris belső energiájának függését a térfogattól.

$$U_m^{vdw}(V_m) = \int p_b dV_m = \int \frac{a}{V_m^2} dV_m = -\frac{a}{V_m} + konst. \quad (4.2.49)$$

A konstans értékének meghatározása érdekében használjuk ki azt, hogy a tökéletes gáz határesetében ( $a = 0$ ), vissza kell kapnunk a (4.1.3)-as belső energiát. Ezt figyelembe véve  $U_m^{vdw}$ -re kapjuk:

$$U_m^{vdw} = U_o + \frac{f_{sz}}{2} RT - \frac{a}{V_m} = U_m^{id} - \frac{a}{V_m} \quad (4.2.50)$$

ahol  $U_m^{id}$  a tökéletes gáz (4.1.3)-as összefüggéssel megadott moláris belső energiáját jelöli.

A (4.2.50)-es egyenletből kiolvasható, hogy a van der Waals gáz moláris belső energiája a térfogat növelésével növekszik.

### 4.2.3.1 Reális gázok hőkapacitása

A belső energia ismeretében meghatározhatjuk a hőkapacitást is. Mivel a van der Waals kölcsönhatási paraméter a kísérletek tanúsága szerint független a hőmérséklettől, ezért (4.2.50) alapján a van der Waals gáz hőkapacitása a tökéletes gáz  $C_{V,m}^{id}$  hőkapacitásával egyezik meg.

$$C_{m,V}^{vdw} = \left( \frac{\partial U_m^{vdw}}{\partial T} \right)_V = C_{m,V}^{id} \quad (4.2.51)$$

Ez az eredmény természetes következménye annak, hogy a térfogat állandósága miatt a molekulák egymástól mért átlagos távolsága nem változik, így az energiának a molekuláris kölcsönhatásokkal kapcsolatos része sem. Ez a megfogalmazás szigorúan véve csak olyan esetekre vonatkozik, amelyeknél az intermolekuláris kölcsönhatások erőssége nem függ a hőmérséklettől. Ahogy azt a 3.1 fejezetben láttuk dipólusos molekulák esetén a kölcsönhatási energia hőmérséklettől függő. A hőkapacitások azonosságára, vagy esetleges eltérésére az állapotegyenletből is következtethetünk. Induljunk ki a reális gáz  $C_{V,m}^{real}$  hőkapacitásának definíciójából. Ezt két részre bonthatjuk. Az egyik rész a tökéletes gáz belső energiájának megváltozásával, a másik pedig a kölcsönhatási energiák megváltozásával kapcsolatos. Ez utóbbit a belső nyomás segítségével fejezhetjük ki.

$$C_{m,V}^{real} = \left( \frac{\partial U_m^{real}}{\partial T} \right)_V = C_{m,V}^{id} + \frac{\partial}{\partial T} \int_{\infty}^V p_b dV \quad (4.2.52)$$

A belső nyomás (4.2.40)-es definícióját felhasználva írhatjuk, hogy

$$C_{m,V}^{real} = \left( \frac{\partial U_m^{real}}{\partial T} \right)_V = C_{m,V}^{id} + \frac{\partial}{\partial T} \int_{\infty}^V \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV \quad (4.2.53)$$

Használjuk ki az alábbi matematikai azonosságot:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] = T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V \quad (4.2.54)$$

Ezt felhasználva a 4.2.53-as egyenletet az alábbi formában is kifejezhetjük:

$$C_{m,V}^{real} = \left( \frac{\partial U_m^{real}}{\partial T} \right)_V = C_{m,V}^{id} + \int_0^V T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V dV \quad (4.2.55)$$

A reális gáz állandó térfogathoz tartozó hőkapacitása csak akkor egyezik meg a tökéletes gáz hőkapacitásával, amikor a fenti összefüggés jobb oldalán lévő integrál értéke zérus. Ez pedig akkor teljesül, amikor a nyomás állandó térfogat mellett a hőmérséklet lineáris függvényeként változik. Ebben az esetben, az integrálban szereplő második derivált értéke zérus és így a molekuláris kölcsönhatások nem befolyásolják a hőkapacitás értékét.

Az állandó térfogaton vett hőkapacitás térfogattól való függését is megkaphatjuk (4.2.40)-es általános kifejezés segítségével. Vegyük figyelembe, hogy tökéletes gázok hőkapacitása nem függ a térfogattól. Ezért

$$\left(\frac{\mathcal{C}_{m,V}^{real}}{\mathcal{V}}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left[ T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] \quad (4.2.56)$$

A fenti összefüggésből kiolvasható, ha állandó térfogat mellett a nyomás lineárisan változik a hőmérséklettel, akkor a hőkapacitás nem természetesen függ a térfogattól.

Az állandó nyomáshoz tartozó hőkapacitást nem számíthatjuk ki a (4.1.10)-es összefüggés segítségével  $C_{m,V}^{real}$ -ből, mert annak érvényessége a tökéletes gázokhoz kötött.

A továbbiakban vizsgáljuk meg a hőkapacitások viszonyát teljesen általános esetben. Az állandó nyomáshoz és állandó térfogathoz tartozó hőkapacitás különbsége definíció szerint:

$$C_{m,p}^{real} - C_{m,V}^{real} = \left(\frac{\partial H_m^{real}}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U_m^{real}}{\partial T}\right)_V \quad (4.2.57)$$

A fenti összefüggésbe helyettesítsük be az entalpia definíciójára vonatkozó (1.4.15)-ös egyenletet. Ekkor azt kapjuk, hogy

$$C_{m,p}^{real} - C_{m,V}^{real} = \left(\frac{\partial U_m^{real}}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial \mathcal{V}_m}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U_m^{real}}{\partial T}\right)_V \quad (4.2.58)$$

Ezen egyenlet jobboldalának második tagja az állapotegyenletből meghatározható, az első tagot pedig célszerű az alábbi módon átalakítani:

$$\left(\frac{\partial U_m^{real}}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U_m^{real}}{\partial \mathcal{V}_m}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial \mathcal{V}_m}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial U_m^{real}}{\partial T}\right)_V \quad (4.2.59)$$

Ennél az átalakításnál figyelembe vettük azt, hogy  $U_m^{real}$  egyaránt függ a térfogattól és a hőmérséklettől.

A fenti két egyenlet összevonásából következik, hogy

$$C_{m,p}^{real} - C_{m,V}^{real} = \left[ \left(\frac{\partial U_m^{real}}{\partial \mathcal{V}_m}\right)_T + p \right] \left(\frac{\partial \mathcal{V}_m}{\partial T}\right)_p \quad (4.2.60)$$

Ez az általános érvényű összefüggés, amely valamennyi anyagra és bármely halmazállapotra alkalmazható, azt jelenti, hogy az állapotegyenlet ismerete elégséges  $C_{p,m}^{real}$  és  $C_{V,m}^{real}$  különbségének pontos meghatározásához. Ugyanezt az összefüggést a (4.2.46)-os egyenlet segítségével más alakban is felírhatjuk:

$$C_{m,p}^{real} - C_{m,V}^{real} = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \cdot \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \quad (4.2.61)$$

A két hőkapacitás különbsége kifejezhető az izoterm kompresszibilitás és a térfogati hőtágulási együttható segítségével is. Az (1.1.8)-as azonosság felhasználásával írhatjuk, hogy

$$C_{m,p}^{real} - C_{m,V}^{real} = \frac{T \alpha^2 V_m}{\kappa_T} \quad (4.2.62)$$

A (4.2.61)-es összefüggésből az alábbi általános következtetéseket vonhatjuk le:

- mivel  $\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$  és  $\left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p$  minden anyagi rendszerre pozitív értékű, ebből következik, hogy az állandó nyomáson mért hőkapacitás mindig nagyobb, mint az állandó térfogathoz tartozó.
- a (4.2.61)-es összefüggésből az is látszik, hogy a  $C_{m,p}^{real} - C_{m,V}^{real}$  különbség a hőmérséklettel arányos. Így  $T = 0$  K hőmérséklet közelében  $C_{m,p}^{real} \cong C_{m,V}^{real}$ .

A van der Waals állapotegyenlet felhasználásával kiszámíthatjuk a  $C_{m,p}^{real} - C_{m,V}^{real}$  különbséget. Erre azt kapjuk, hogy

$$C_{m,p}^{real} - C_{m,V}^{real} \cong R + \frac{2a}{RT^2} p \quad (4.2.63)$$

Mivel a fenti egyenlet jobb oldalának második tagja mindig pozitív, ebből következik, hogy reális gázoknál nem teljesül az ideális gázok hőkapacitására vonatkozó (4.1.13)-as összefüggés. A kétfajta hőkapacitás különbsége ugyanis nagyobb, mint a gázállandó:  $C_{m,p}^{real} - C_{m,V}^{real} > R$ .

Meghatározhatjuk  $C_{m,p}^{real}$  nyomástól való függését is az entalpia definíciójának segítségével:

$$\left( \frac{\partial \mathcal{H}_{m,p}^{real}}{\partial p} \right)_T = \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial H_m^{real}}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial H_m^{real}}{\partial p} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left[ \left( \frac{\partial U_m^{real}}{\partial p} \right) + V_m \right] \quad (4.2.64)$$

A belső energia nyomás szerinti deriváltját szintén kifejezhetjük az entrópia-függvényből a vegyes másodrendű parciálisok egyenlőségére vonatkozó azonosság felhasználásával:

$$\left( \frac{\partial U_m^{real}}{\partial p} \right) = -T \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \quad (4.2.65)$$

A fenti két egyenlet összevetéséből adódik, hogy

$$\left(\frac{\mathcal{C}_{m,p}^{real}}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[ V_m - T \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \right] = -T \left( \frac{\partial^2 V_m}{\partial T^2} \right)_p \quad (4.2.66)$$

A fenti egyenlet jobb oldalán álló másodrendű derivált az állapotegyenletből kiszámítható.

### 4.2.3.2 Reális gázok adiabatikus állapotváltozása, a Joule-Thomson hatás

A 4.1.2-es fejezetben már megvizsgáltuk a tökéletes gáz adiabatikus állapotváltozásainak törvényszerűségeit. Reális gázoknál figyelembe kell venni azt is, hogy a belső energia nem csak a hőmérséklettől, hanem a térfogattól is függ  $U(T, V)$ . Adiabatikus folyamatnál  $dQ = 0$ , ebből következik, hogy  $dU = -pdV$ . Ennek figyelembe vételével írhatjuk, hogy

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = -pdV \quad (4.2.67)$$

A fenti egyenletet az állandó térfogathoz tartozó hőkapacitás bevezetésével rendezzük át.

$$C_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV = 0 \quad (4.2.68)$$

A szögletes zárójelben lévő kifejezést alakítsuk át a (4.2.46)-os egyenlet, valamint az (1.1.8)-as azonosság felhasználásával.

$$\frac{T\alpha}{\kappa_T} dV = -C_V dT \quad (4.2.69)$$

A  $T\alpha$  szorzat és az izoterm kompresszibilitás hányadosát kifejezhetjük a (4.2.62)-es összefüggés segítségével.

$$\frac{C_p - C_V}{V\alpha} dV = -C_V dT \quad (4.2.70)$$

Helyettesítsük be a hőkapacitások hányadosára vonatkozó  $\gamma = C_p / C_V$  mennyiséget. Ekkor kapjuk, hogy

$$\frac{\gamma - 1}{V} dV = -\alpha \cdot dT \quad (4.2.71)$$

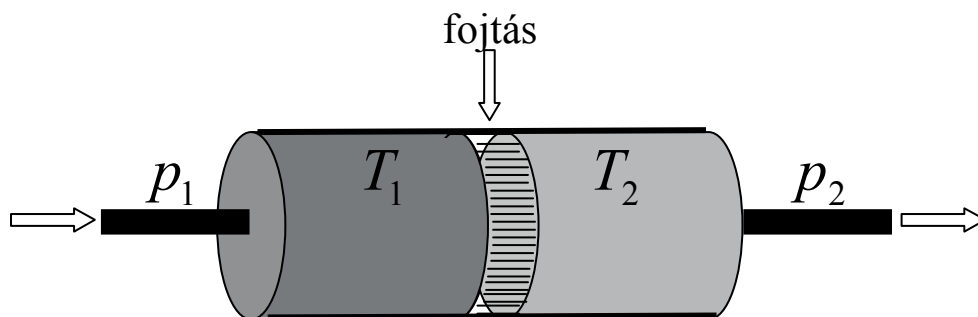
Mivel  $\gamma$  elhanyagolható mértékben függ a térfogattól, ezért a fenti differenciálegyenlet integráljára a következőt írhatjuk:

$$V^{(\gamma-1)} \cdot e^{\int \alpha(T) dT} = konst. \quad (4.2.72)$$

Ez az általános érvényű kifejezés minden gáz adiabatikus tulajdonságainak leírására alkalmazható. Adiabatikus állapotváltozások analitikus leírását a fenti egyenlet nem teszi lehetővé. Az állapotegyenlet segítségével meghatározott  $\gamma$  és  $\alpha$  mennyiségek ismeretében a  $p - V$  függés csak numerikus módszerekkel határozható meg. Vegyük észre, hogy a fenti

összefüggés tökéletes gázok esetén ( $\alpha = 1/T$  és  $\gamma = \frac{f_{sz} + 2}{f_{sz}}$ ) visszaadja a (4.1.33)-as egyenletet.

Reális gázok adiabatikus komprimálásának lényegi vonásait a következő példával szemléltetjük. Vegyünk egy hőszigetelő anyagból készült henger alakú csövet, amelyben a 4.2.7 ábrán látható módon két súrlódásmentes mozgatható dugattyút helyezünk el. A cső közepén a fojtás szerepét ellátó vattadugó választja el a két térrészt. Erre azért van szükség, hogy a gáz átáramlásánál fellépő turbulens áramlásokat a minimálisra csökkentsük, hogy ne kelljen ezek energia igényét figyelembe venni. A bal oldali résszel modellezzük az állandó  $p_1$  nyomású és  $T_1$  hőmérsékletű gázt, míg a jobb oldali rész felel meg vizsgált termodinamikai testnek, a két dugattyú és a fojtás együtt pedig a termodinamikai rendszernek. Kezdeti állapotban gáz a  $V_1$  térfogatú bal oldali részben van. A jobb oldali dugattyú teljesen a vattadugóhoz ér. A gázt a két dugattyú lassú összehangolt mozgatásával a bal oldali részből engedjük átáramolni a vattadugó másik oldalára, úgy, hogy a  $p_1$  nyomás állandó maradjon.



**4.2.7 ábra:** Az adiabatikus expanzió kísérleti vizsgálatára szolgáló berendezés

A jobb oldali dugattyút is úgy kell mozgatnunk, hogy a  $p_2$  nyomás is állandó maradjon folyamat során. Ebből következik, hogy a gáz átáramlásának  $\Delta p = p_2 - p_1$  hajtóereje is állandó. A henger hőszigetelése biztosítja, hogy a rendszer és környezete között hőfelvétel vagy hőleadás ne történjen. A dugattyúk mozgásának mechanikai munkája a termodinamikai test belső energiáját változtatja. A jobb oldalon, mivel a környezettel hőcsere nem lehetséges, a belső energia változása a gáz hőmérsékletének  $\Delta T$  nagyságú megváltozásában nyilvánul meg. Ezt a jelenséget **Joule-Thomson effektusnak** nevezzük. A hőmérsékletváltozás a körülményektől függően egyaránt lehet pozitív és negatív.

A teljes rendszer belsőenergiájának megváltozása a folyamat során a következő:

$$U_2 - U_1 = - \int_{V_1}^0 p_1 dV - \int_0^{V_2} p_2 dV = p_1 V_1 - p_2 V_2 \quad (4.2.73)$$

A kezdeti állapotban a gáz teljes egészében az 1-el jelölt térfélen volt, a végállapotban pedig átszivárgott a 2-es térrészbe. A fenti egyenletet átrendezve azt kapjuk, hogy

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2 \quad (4.2.74)$$



más szavakkal ez azt jelenti, hogy a **gáz entalpiája nem változik az adiabatikus Joule-Thomson folyamat során:**

$$H_1 = H_2 \quad (4.2.75)$$

A (4.2.58)-as egyenlet segítségével megvizsgálhatjuk a hőmérsékletváltozás okait. Ehhez használjuk fel a van der Waals gáz (4.2.36)-os egyenlettel megadott belső energiáját.

$$U_{2,m}^{vdw} - U_{1,m}^{vdw} = \left( U_{m,2}^{id} - \frac{a}{V_{m,2}} \right) - \left( U_{m,1}^{id} - \frac{a}{V_{m,1}} \right) = p_1 V_{1,m} - p_2 V_{2,m} \quad (4.2.76)$$

A fenti egyenlet átalakításával kapjuk, hogy

$$U_{m,2}^{id} - U_{m,1}^{id} = C_V (T_2 - T_1) = p_1 V_{m,1} - p_2 V_{m,2} + \frac{a}{V_{m,2}} - \frac{a}{V_{m,1}} \quad (4.2.77)$$

Ebből kiolvasható, hogy a hőmérsékletváltozás két fő okra vezethető vissza. Az egyik a  $pV$  szorzatok különbségével kapcsolatos mechanikai munka, a másik pedig a molekulák expanzió előtti és utáni vonzási energiáinak a különbsége. Részletes számításokkal kimutatható, hogy a reális gáz fojtáson keresztül történő expanziójakor bekövetkező hőmérséklet változás nagyobbik része a molekulák közötti vonzóerők ellen végzett munkából származik.

A továbbiakban arra a kérdésre keressük a választ, hogy a két térfél közt kialakuló  $\Delta T$  hőmérséklet különbség hogyan függ a  $\Delta p$  nagyságú nyomás különbségtől. Erre választ ad a  $\mu_{J,T}$  **Joule-Thomson koeficiens**, amely az egységnyi nyomásváltozásra eső hőmérséklet-változást fejezi ki.

$$\mu_{J,T} \equiv \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \frac{\Delta T}{\Delta p} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (4.2.78)$$

A tapasztalat szerint az adiabatikus folyamatban mért hőmérsékletváltozás függ a nyomáskülönbségtől és a kezdeti hőmérséklettől. A Joule-Thomson koeficiens előjeléből következtethetünk arra, hogy a vizsgált gáz adiabatikus kiterjedéskor lehűl, vagy felmelegszik. Ha  $\mu_{J,T} > 0$ , akkor a gáz kisebb nyomásra kerülve lehűl. Ellenkező esetben felmelegedés tapasztalható. A Joule-Thomson koeficiens a gáz anyagi minőségén kívül a hőmérséklettől is függ.

$\Delta T$  és  $\Delta p$  kapcsolatának felderítése érdekében vizsgáljuk meg az entalpiát a hőmérséklet és a nyomás a függvényében:  $H = H(p, T)$ .

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (4.2.79)$$

Mivel a folyamat során az entalpia nem változik meg, ezért írhatjuk, hogy

$$0 = C_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (4.2.80)$$

Ennek átrendezésével megkapjuk a Joule-Thomson koefficiensét:

$$\mu_{J,T} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{C_p} \quad (4.2.81)$$

A tökéletes gáz entalpiája nem függ a nyomástól, így a Joule-Thomson együttható értéke zérus. Ez azt jelenti, hogy adiabatikus tágulásuk során hőmérséklet nem változik. Reális gázoknál más a helyzet. Fejezzük ki a  $(\partial H / \partial p)_T$  deriváltat más mennyiségekkel. Induljunk ki az entalpia definíciójából és írjuk, hogy

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + V \quad (4.2.82)$$

A (4.2.65)-ös egyenlet felhasználásával átírhatjuk a fenti egyenletet és a Joule-Thomson együttható kifejezésébe helyettesítve kapjuk  $\mu_{J,T}$  és az állapotjelzők kapcsolatát:

$$\mu_{J,T} = - \frac{V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{C_p} \quad (4.2.83)$$

Ez az egyenlet általános érvényű. Belőle kiolvasható, hogy a Joule-Thomson koefficiens értéke egyaránt lehet pozitív, negatív és zérus.  $\mu_{J,T} > 0$  esetben a fojtásos kiáramlás következtében ( $dp < 0$ ) a gáz lehül ( $dT < 0$ ). Szobahőmérsékleten történő adiabatikus expanziónál a hidrogén és a hélium kivételével így viselkedik minden gáz. Ellenkező esetben  $\mu_{J,T} < 0$ , a gáz felmelegszik. A  $\mu_{J,T} > 0$  és  $\mu_{J,T} < 0$  tartományokat olyan állapotok választják el, amelyekben  $\mu_{J,T} = 0$ . Reális gázoknál több olyan összetartozó nyomás és hőmérséklet adat létezik, amelynél  $\mu_{J,T} = 0$ , azaz az adiabatikus kiterjedés - a tökéletes gázokhoz hasonlóan - nem jár hőmérsékletváltozással. A  $p - T$  diagrammon az ilyen pontokat **inverziós pontoknak** nevezzük. A továbbiakban vizsgáljuk meg, hogy mi a feltétele a hőmérsékleti inverciónak. A (4.2.83)-as egyenletből következik, hogy az inverzió megjelenésnek matematikai feltétele:

$$V = T_{inv} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4.2.84)$$

ahol  $T_{inv}$  az **inverziós hőmérsékletet** jelöli. A van der Waals egyenlet alapján meghatározhatjuk  $T_{inv}$  értékét. Mivel a Joule-Thomson együttható van der Waals paraméterekkel kifejezett értéke:

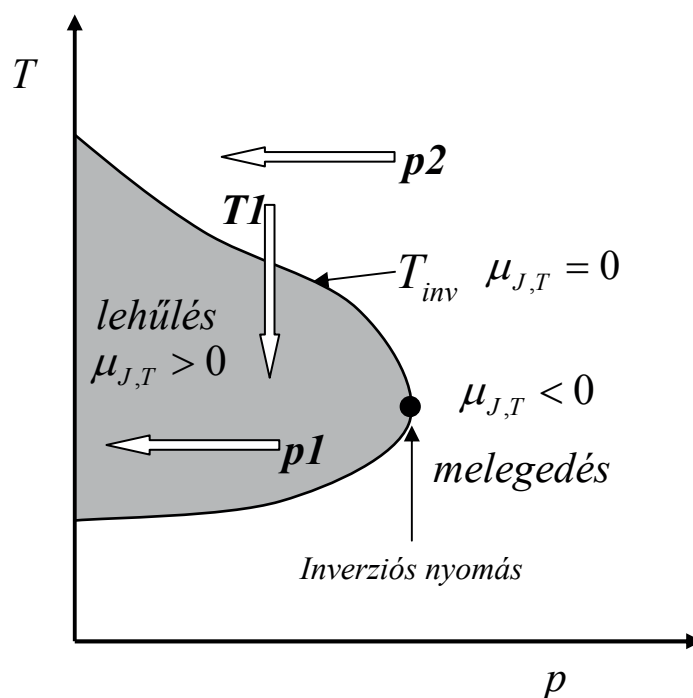
$$\mu_{J,T} = \frac{\frac{2a}{RT_{inv}} - b}{C_p} = 0 \quad (4.2.85)$$

Ebből következik, hogy az inverziós pont hőmérséklete  $T_{inv} = 2a / Rb$ . Ha ezt összehasonlítjuk a (4.2.20)-as egyenlettel megadott Boyle hőmérséklettel, akkor megállapítható, hogy az inverziós hőmérséklet megközelítőleg a Boyle hőmérséklet kétszerese  $T_{inv} \cong 2T_B$ .

A van der Waals paraméterek segítségével összefüggést találhatunk az inverziós-, a Boyle- és a kritikus hőmérséklet között:

$$T_{inv} \cong 2T_B = \frac{27}{4} T_c \quad (4.2.86)$$

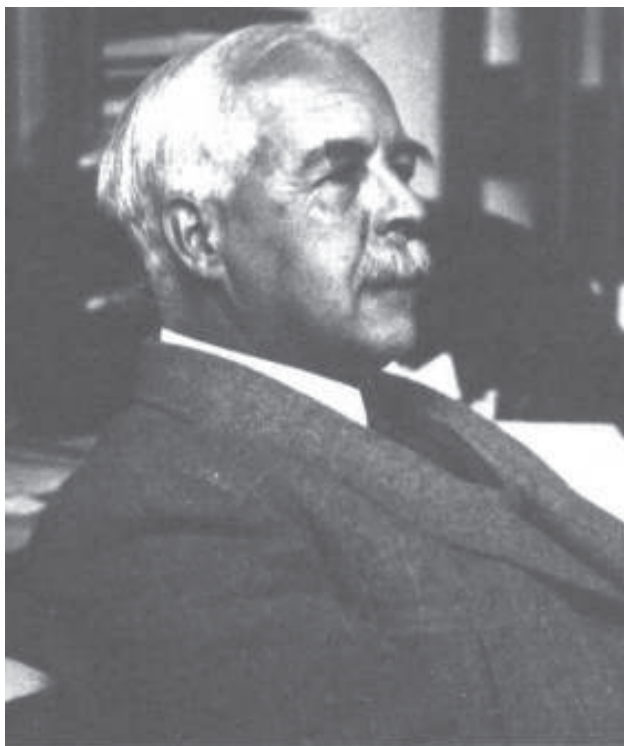
Megjegyezzük, hogy a fenti összefüggés csak tájékoztató jellegű, mivel az inverziós hőmérséklet az anyagi minőségen kívül a nyomásnak is a függvénye. Ezt a függést a  $p$ - $T$  diagramon  $T_{inv}(p)$  inverziós görbével adják meg. Az 4.2.8 ábrán reális gázok jellegzetes inverziós görbéjét mutatjuk be. Ha a viszonyok olyanok, hogy mind a kezdeti, mind pedig a végső állapot a inverziós görbe által bezárt területre esik, akkor a gáz kiterjedésekor lehűl. Ezt mutatja az ábrán a **p1**-es jelű nyíl. Ha az összetartozó  $p, T$  értékpárok a besatírozott területen kívül esnek, ahogy azt a **p2**-es jelű nyíl mutatja, akkor a gáz kiterjedéskor felmelegszik. Ha tehát expanzióval hűteni akarunk, akkor adott nyomáson vagy a hőmérsékletet csökkentjük (**T1** jelű nyíl), vagy adott hőmérsékleten a nyomást csökkentjük. Egy meghatározott nyomás, az un. **inverziós nyomás** felett azonban hiába csökkentjük a hőmérsékletet, már nem kerülhetünk a görbe alatti területbe, az inverziós nyomás felett tehát már nem lehet a gázokat fojtáson át történő expanzióval cseppfolyósítani.



4.2.8 ábra: Reális gázok jellegzetes inverziós görbéje

Az adiabatikus Joule-Thomson hatást igen széleskörűen alkalmazzák a hűtési technikában, így pl. gázok cseppfolyósításakor. Mivel a gyakorlatban az inverziós nyomás alatti nyomásokról kezdik az expanziót, szobahőmérsékletéről indulva a  $He$  és  $H_2$  kivételével minden gáz lehűl. Ez az alapja a **Linde féle cseppfolyósításnak**. Az inverziós görbe által bezárt területnek megfelelő nyomásokon és hőmérsékleteken a cseppfolyósítani kívánt gáz kiterjedéskor lehűl. Ezzel az előbbivel azonos kiindulási állapotban lévő gázt hűtenek le, majd ennek a kitágulása az előzőnél jóval alacsonyabb hőmérsékletet eredményez. Ezt a folyamatot addig ismételik, amíg a hőmérséklettel el nem érik a cseppfolyósítási hőmérsékletet. A gyakorlat számára fontos az ún. **integrális fojtóeffektus**, ami a fojtáson keresztül való expanzió által előidézett hőmérsékletváltozás nagyságát adja meg. Ha a fojtás következtében a nyomásváltozás  $\Delta p$ , akkor a  $\Delta T$  hőmérsékletváltozást az alábbi módon határozható meg:

$$(T_2 - T_1)_H = \int_{p_1}^{p_2} \mu_{J,T} dp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{C_{m,p}^{real}} \left[ T \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p - V_m \right] dp \quad (4.2.87)$$



***Gilbert Newton Lewis (1875-1946) amerikai kémikus***

*Lewis a Harvardon doktorált, Lipcsében és Göttingenben tanult, termodinamikai kutatásait 1905-ben, Cambridge-ben (USA), a massachusettsi műegyetemen kezdte el. 1912-ben, Berkeleyben a Kaliforniai Egyetem fizikaikémia-professzora és a kémiai intézet vezetője lett. A ma már klasszikusnak számító "A termodinamika és a kémiai anyagok szabadenergiája" c. könyv szerzőtársa. A nagy jelentőségű elektronpár-elmélete segítette a kovalens kötések megértését. Kiterjesztette a savak és bázisok fogalmát. Lewis elsőként különítette el a deutériumot, a hidrogén egyik izotópját, és 1933-ban tiszta nehézvizet (deutérium-oxidot) állított elő. Későbbi kutatásaival a szerves vegyületek fluoreszcenciájának, foszforeszcenciájának és színének a megértéséhez járult hozzá.*

### 4.3 Reális gázok belső energiája, entalpiája, szabadenergiája, szabadentalpiája és a fugacitás

A belső nyomás ismeretében meghatározhatjuk a belső energia azon járulékát, amelyet a molekuláris kölcsönhatások okoznak. Ha állandó hőmérsékleten a térfogat  $V_o$ -ról  $V$ -re változik, akkor a belső energia - a molekulák közötti átlagos távolság megváltozása miatt - megváltozik. E változás nagysága az alábbi módon határozható meg:

$$U(T, V, n) = U(T, V_o, n) + \int_{V_o}^V \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = U(T, V_o, n) + \int_{V_o}^V p_b dV \quad (4.3.1)$$

Használjuk ki azt, hogy rögzített anyagmennyiség mellett, ahogy a térfogat a végtelenhez tart ( $V \rightarrow \infty$ ), a molekuláris kölcsönhatások elhanyagolhatóvá válnak, és így a belső energia a tökéletes gáz belső energiájához tart ( $U^{real} \rightarrow U^{id}$ ). Ennek megfelelően átírhatjuk a fenti egyenletet. A belső nyomást helyettesítsük a (4.2.32)-es egyenlettel megadott kifejezéssel.

$$U(T, V, n) = U^{id} + \int_{\infty}^V \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = U^{id} + \int_{\infty}^V p_b dV = U^{id} + T^2 \cdot \int_{\infty}^V \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{p}{T} \right)_V dV \quad (4.3.2)$$

A belső energia explicit formája az állapotegyenlet ismeretében kiszámítható. Például a van der Waals állapotegyenlet alapján, azt kapjuk, hogy

$$U_m(T, V, n) = U_m^{id} - \frac{a}{V_m} = \frac{f_{sz}}{2} RT - \frac{a}{V_m} \quad (4.3.3)$$

Ebből levonható az a következtetés, hogy az intermolekuláris kölcsönhatások csökkentik a belső energia értékét.

A belső nyomásra, valamint a hőkapacitására vonatkozó egyenletek felhasználásával meghatározhatjuk a reális gáz belső energiájának függését a hőmérséklettől, nyomástól és a térfogattól. A moláris belső energia meghatározásához az alábbi differenciálegyenletet kell megoldanunk.

$$dU_m^{real} = C_{m,V}^{real} \cdot dT + p_b dV_m = C_{m,V}^{real} \cdot dT + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV_m \quad (4.3.4)$$

A fenti egyenlet integrálása az állapotegyenlet ismeretében elvégezhető.

A moláris entalpia meghatározásához az alábbi differenciálegyenletet kell megoldanunk.

$$dH_m^{real} = C_{m,p}^{real} \cdot dT + \left( \frac{\partial H_m}{\partial p} \right) dp \quad (4.3.5)$$

Fejezzük ki a moláris entalpiát a moláris energiával és a  $pV_m$  szorzattal:

$$\left(\frac{\partial H_m^{real}}{\partial p}\right) = \left[\left(\frac{\partial U_m^{real}}{\partial p}\right) + V_m\right] \quad (4.3.6)$$

A (4.2.65)-ös összefüggés felhasználásával átírhatjuk a fenti egyenletet.

$$\left(\frac{\partial H_m^{real}}{\partial p}\right) = \left[V_m - T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p\right] \quad (4.3.7)$$

A fentiek összevetéséből a (4.3.5)-ös egyenlet egy másik alakja következik:

$$dH_m^{real} = C_{m,p}^{real} \cdot dT + \left[V_m - T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p\right] dp \quad (4.3.8)$$

Ennek integrálja megadja az entalpiaváltozás nagyságát. Ha ismerjük egy tetszőleges  $T_1$  hőmérsékletű és  $p_1$  nyomású állapotban az entalpiát, akkor egy  $T_2$  hőmérsékletű és  $p_2$  nyomású állapothoz tartozó entalpiát az alábbi módon kaphatjuk meg:

$$H_m(T_2, p_2) = H_m(T_1, p_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_{m,p}^{real} dT + \int_{p_1}^{p_2} \left[V_m - T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p\right] dp \quad (4.3.9)$$

Most vizsgáljuk meg reális gázok szabadenergiáját és szabadentalpiáját.

A szabadenergia izoterm körülményekre vonatkozó differenciális alakja a következő:

$$dA_T = -pdV \quad (4.3.10)$$

Reális gázoknál ennek közvetlen integrálását megnehezíti az a tény, hogy nincs olyan  $p(V)$  állapotegyenlet, amely minden gáz tulajdonságát leírja. Továbbá az is gyakran okoz nehézséget, hogy a nyomás térfogatfüggését nem lehet minden állapotegyenletről explicit formában kifejezni. Ugyanezen okok játszanak szerepet a szabadentalpia meghatározásánál, mivel izoterm körülmények között

$$dG_T = Vdp \quad (4.3.11)$$

Reális gázok szabadenergiájának és szabadentalpiájának meghatározásánál a belső energia meghatározásánál használt utat követjük. Először meghatározzuk a molekuláris kölcsönhatásokkal kapcsolatos szabadenergia, ill. szabadentalpia járulékokat, majd ezekhez hozzáadjuk a tökéletes gázra vonatkozó értéket. Abból indulunk ki, hogy a végtelen nagy térfogatú, csaknem zérusnyomású reális gáz a tökéletes gáz tulajdonságaival rendelkezik. A térfogat csökkentésével (a nyomás növelésével) a molekulák egyre közelebb kerülnek egymáshoz, így a molekuláris kölcsönhatásokból adódó korrekciók egyre jelentősebbé válnak. A reális gáz és a tökéletes gáz szabadenergia különbségét a (4.3.10)-es összefüggés alapján, az alábbi módon határozhatjuk meg:

$$A^{real}(T, V, n) - A^{id}(T, V, n) = A^{real}(T, V_0, n) - A^{id}(T, V_0, n) - \int_{V_0}^V (p^{real} - p^{id}) dV \quad (4.3.12)$$

ahol  $V_0$  tetszőleges térfogatot jelöl. Mivel a tökéletes és a reális gáz szabadenergiája a  $V_0 \rightarrow \infty$  határesetben megegyezik  $A^{real}(T, V_0, n) \rightarrow A^{ideal}(T, V_0, n)$ , ezért a (4.3.12)-es egyenletet másképp is írhatjuk.

$$A^{real}(T, V, n) - A^{ideal}(T, V, n) = - \int_{\infty}^V (p^{real} - p^{id}) dV \quad (4.3.13)$$

A reális gáz szabadenergiáját a tökéletes gáz szabadenergiájának és a  $p^{real}(V)$  és a  $p^{id}(V)$  állapotegyenletek ismeretében meghatározhatjuk.

Hasonló gondolatmenet alapján (a változók cseréjével) írhatjuk a szabadentalpiára is, hogy

$$G^{real}(T, p, n) - G^{ideal}(T, p, n) = \int_0^p (V^{real} - V^{id}) dp \quad (4.3.14)$$

A továbbiakban mólnyi mennyiségű gázt vizsgálunk izoterm körülmények között. Ekkor

$$G_{m,T}^{real}(p) - G_{m,T}^{id}(p) = \int_0^p (V_m^{real} - V_m^{id}) dp \quad (4.3.15)$$

Látható, hogy a szabadentalpiában megmutatkozó különbség a moláris térfogatok különbségével arányos. Az 1.4.4 fejezetben meghatároztuk a tökéletes gáz moláris szabadentalpiájának függését a nyomástól. Izoterm körülmények között:

$$G_{m,T}^{id}(p) = G_{m,T}^0(p^0) + \int_{p^0}^p V_m^{id} dp = G_{m,T}^0(p^0) + RT \ln \frac{p}{p^0} \quad (4.3.16)$$

ahol  $G_{m,T}^0(p^0)$  a tökéletes gáz standard állapotához tartozó moláris szabadentalpiáját jelöli.

A reális gáz moláris szabadentalpiájának meghatározásához a (4.3.16)-os egyenlethez hasonlóan kellene eljárunk, azaz integrálnunk kellene a  $V_m^{real}(p)$  függvényt.

$$G_{m,T}^{real}(p) = G_{m,T}^{0,real}(p^0) + \int_{p^0}^p V_m^{real} dp \quad (4.3.17)$$

Problémát jelent azonban az, hogy melyik állapotegyenletet használjuk fel. A 4.2-es táblázatban többféle állapotegyenletet mutattunk be. A különböző állapotegyenletek integrálása ugyanis más és más eredmény ad. További nehézséget jelent az is, hogy az állapotegyenletek közt van olyan is, amelynek integrálása analitikusan nem elvégezhető.

A reális gáz szabadentalpiájának minden alkalommal történő meghatározását a fenti integrál elvégzése nehezkesse teszi. A számítások egyszerűbbé tétele érdekében Lewis bevezette a **fugacitás fogalmát**. Ez a mennyiség, egy **olyan korrigált nyomás, amelyet ha a**



**tökéletes gázokra kidolgozott termodinamikai elméletekben a nyomás helyébe írunk, akkor a reális gáz tulajdonságait kapjuk meg.** A fugacitás definíciója alapján a reális gáz moláris szabadentalpiáját a (4.3.16)-os összefüggéshez hasonlóan fejezhetjük ki:

$$G_{m,T}^{real}(p) = G_{m,T}^{0,real} + RT \ln \frac{f}{p^0} \quad (4.3.18)$$

A fugacitás definíciójához még hozzá tartozik az is, hogy annak értékét úgy választjuk meg, hogy a standard állapotban egyezzen meg a  $p^0 = 10^5 \text{ Pa}$  nyomással. Ebből következik, hogy a reális gáz moláris szabadentalpiája a standard állapotban megegyezik a tökéletes gáz moláris szabadentalpiájával:  $G_{m,T}^{0,real} = G_{m,T}^0$ . A fugacitás definíciójából következik az is, hogy izoterm  $p_1 \rightarrow p_2$  állapotváltozással kapcsolatos szabadentalpia változás, az alábbi módon számítható ki a fugacitás segítségével:

$$\Delta G_{m,T}(p_1 \rightarrow p_2) = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \quad (4.3.19)$$

A 4.3.16-os és a 4.3.18-as egyenletek összevetéséből a reális -, és a tökéletes gáz moláris szabadentalpiája közti különbségre következtethetünk:

$$G_m^{real}(p) - G_m^{id}(p) = RT \ln \frac{f}{p} = RT \ln \varphi \quad (4.3.20)$$

A fenti egyenletben szerepel a **fugacitási koefficiens**, amely a fugacitás és a nyomás hányadosa:  $\varphi = f/p$ . A fugacitás, bár nyomás jellegű termodinamikai mennyiség, közvetlenül nem mérhető.

A fugacitást definiáló egyenletekből látszik, hogy minél nagyobb az eltérés a tökéletes- és a reális gáz tulajdonságaiban, annál jelentősebb a nyomás és a fugacitás közötti különbség és annál jobban különbözik a fugacitási koefficiens értéke 1-től. Ezt mutatják az 4.4 táblázat adatai is.

**4.4 Táblázat:** A nitrogén fugacitása és nyomása 273 K-en.

$p/0,101 \text{ MPa}$	$f$	$\varphi$
1	0,9995	0,9995
10	9,956	0,9956
100	97,03	0,9703
1000	1839,0	1,8390

Az adatokból látszik, hogy kis nyomásoknál a  $N_2$  gáz fugacitása kisebb, mint a nyomás, és így a fugacitási koefficiens értéke 1-nél kisebb. Nagy nyomásoknál azonban nagyobb 1-nél.

Ahhoz, hogy a tökéletes gázokra levezetett egyenleteket használhassuk, meg kell találnunk a nyomás és a fugacitás közötti kapcsolatot. Ezt rögtön megkapjuk a (4.3.16)-os, (4.3.18)-as és (4.3.20)-as egyenleteket összevetéséből:

$$G_m^{real}(p) - G_m^{id}(p) = \int_0^p (V_m^{real} - V_m^{id}) dp = RT \ln \frac{f}{p} = RT \ln \varphi \quad (4.3.21)$$

A fenti egyenletből kifejezhetjük a fugacitási koefficiens logaritmusát:

$$\ln \varphi = \frac{1}{RT} \int_0^p (V_m^{real} - V_m^{id}) dp \quad (4.3.22)$$

### 4.3.1 A fugacitás kísérleti meghatározása és értelmezése

A fugacitás kísérleti meghatározása a (4.3.22)-es egyenlet alapján történik. A számításokhoz szükségünk van a kísérletekkel meghatározott  $V_m(p, T)$  állapotegyenletre. Mivel az esetek többségében az integrál jel mögött negatív szám áll ( $V_m^{real} < V_m^{id}$ ), ezért célszerű elvégezni az alábbi átrendezést

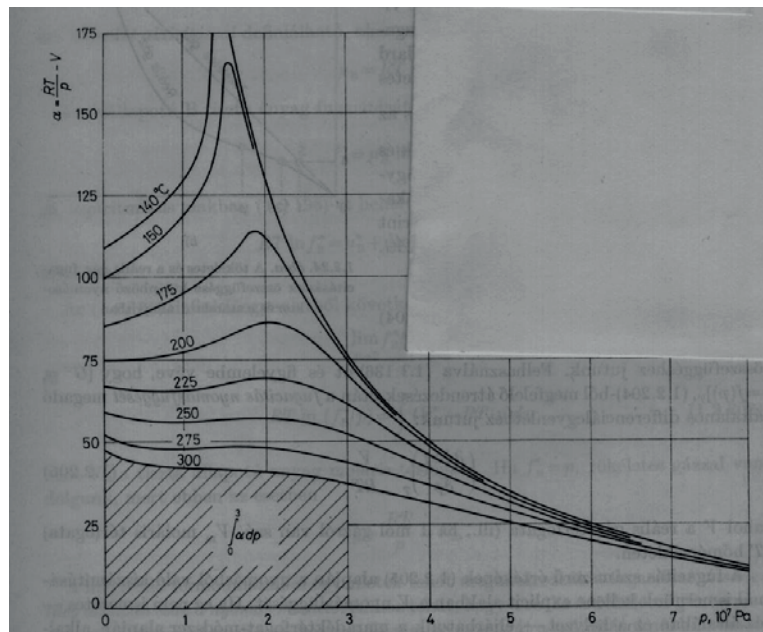
$$\ln \varphi = -\frac{1}{RT} \int_0^p (V_m^{id} - V_m^{real}) dp \quad (4.3.23)$$

A tökéletes gáz móltérfogatát kifejezhetjük a nyomásával, így

$$\ln \varphi = -\frac{1}{RT} \int_0^p \left[ \frac{RT}{p} - V_m^{real} \right] dp \quad (4.3.24)$$

A numerikus vagy grafikus integrálás érdekében a kísérleti adatokból számított  $\frac{RT}{p} - V_m$

pontokat a nyomás függvényében ábrázoljuk. A pontokra illesztett függvény  $p$  nyomásig vett görbe alatti területének és a  $-RT$ -nek a hányadosa adja meg megfelelő nyomáshoz tartozó fugacitási koefficiens értékét. A fugacitási koefficiens kis nyomásoknál általában egynél kisebb, ezért  $\ln \varphi$  értéke negatív.



**4.3.1 ábra:** Az ammónia fugacitásának meghatározásához a fenti függvények görbe alatti területét kell meghatározni. [7]

Annak érdekében, hogy megértsük a nem ideális viselkedés következményeit, fejezzük ki a fugacitást a van der Waals egyenlet paramétereivel. Induljunk ki a reális gázok

szabadentalpiájának differenciális formájából. Izoterm körülmények között a (4.3.18)-as egyenlet alapján írhatjuk, hogy

$$dG_{m,T} = RT d \ln f = V_m dp \quad (4.3.25)$$

Ebből következik, hogy a fugacitás nyomástól való függését az alábbi differenciálegyenlet megoldása adja meg.

$$d \ln f = \frac{V_m}{RT} dp = \frac{V_m}{RT} \left( \frac{\partial p}{\partial V_m} \right) dV_m \quad (4.3.26)$$

A van der Waals egyenlet alapján kifejezhetjük a nyomás térfogat szerinti deriváltját

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_{T_c} = \frac{-RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} \quad (4.3.27)$$

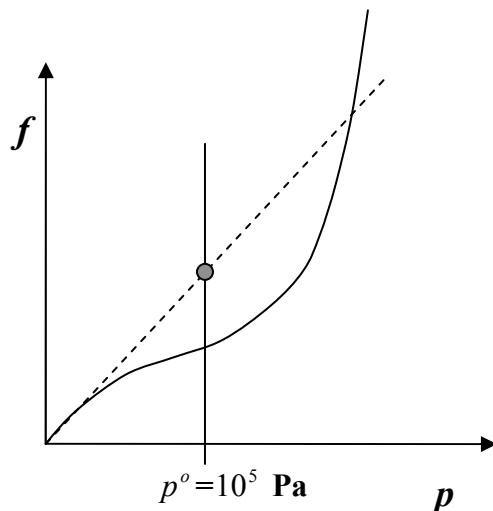
A fugacitás logaritmusát a fenti differenciálhányados (4.3.26)-os egyenletbe helyettesítésével, majd annak  $V_{m,\infty} = \infty$ -tól  $V_m$ -ig tartó integrálással kaphatjuk meg. A  $V_{m,\infty} = \infty$  nagyságú térfogathoz tartozó  $f_\infty$  fugacitás a tökéletes gáz nyomásával egyezik meg  $f_\infty = p$ .

$$\ln \frac{f}{f_\infty} = \ln \frac{f}{p} = \int_{V_{m,\infty}}^{V_m} \left[ \frac{2a}{RTV_m^2} - \frac{V_m}{(V_m - b)^2} \right] dV_m = \left[ \ln \frac{1}{(V_m - b)} + \frac{b}{V_m - b} - \frac{2a}{RTV_m} \right]_{V_{m,\infty}}^{V_m} \quad (4.3.28)$$

A tökéletes gáz állapotegyenletét felhasználva ( $f_\infty = p$ ), átírhatjuk a fenti egyenlet jobb oldalát.

$$\ln \frac{f}{p} = -\ln p + \ln \frac{RT}{(V_m - b)} + \frac{b}{V_m - b} - \frac{2a}{pV_m} \quad (4.3.29)$$

A fenti egyenletből kiolvasható, hogy a fugacitás és a nyomás közti eltérésért az egyenlet jobb oldalán a  $-\ln p$  mögötti három korrekciós tag felelős. Ezek közül a kizárt térfogat hatással kapcsolatos első két tag pozitív előjelű, míg a molekulák közötti vonzással kapcsolatos harmadik tag pedig negatív. Ez utóbbi a nyomástól is függ. Kis nyomásoknál ez a tag dominál, amiből következik, hogy a fugacitás kisebb, mint a nyomás  $f < p$ . A nyomás növelésével ennek hatása egyre kisebb lesz, majd a kizárt térfogattal kapcsolatos pozitív korrekció válik meghatározóvá  $f > p$ . Ez azt jelenti, hogy a nyomás és a fugacitás közti különbség előjele a nyomás függvényében megváltozik. Kis nyomásoknál a fugacitás kisebb, mint a nyomás, a nyomás növelésével ez a tendencia megváltozik. A kizárt térfogat hatás fokozatos felerősödésével a fugacitás nagyobbá válik, mint a nyomás. Az 4.3.2 ábrán a fugacitás nyomástól való függésének jelleggörbéje látható. Ha a reális gáz állapota - például a nyomás csökkentésekor - közelíti a tökéletes gáz állapotát, akkor a fugacitás értéke is közeledik a ténylegesen mért nyomáshoz. A tökéletes gáz állapotában, vagy a virtuális idealítás állapotában (a Boyle hőmérsékleten) a fugacitás megegyezik a nyomással. A fugacitást a második viriál együtthatóval is kifejezhetjük. Ehhez a reális gáz kompressziós tényezőjére van szükségünk, amelyet a viriál egyenlet segítségével az alábbi módon írhatunk.



**4.3.2 ábra:** A fugacitás és a nyomás kapcsolatának jelleggörbéje. Az ábrán a szaggatott vonal a tökéletes gázra vonatkozik. Az ábrán a o jel a fugacitás standard állapothoz tartozó értéket mutatja.

Kis nyomásoknál elég a másodrendű tagot figyelembe venni:

$$Z = \frac{pV_m}{RT} \cong \left[ 1 + \frac{B'(T)}{RT} p \right] \quad (4.3.30)$$

A kompresszibilitási tényező segítségével meghatározhatjuk a (4.3.24)-es integrált, amelyből rögtön kiolvasható a fugacitás, a nyomás, valamint a második viriálegyüttható kapcsolata.

$$\ln \frac{f}{p} = \int_0^p \left( \frac{Z-1}{p} \right) dp = \frac{B'(T)}{RT} p = Z - 1 \quad (4.3.31)$$

Ezt átalakítva írhatjuk, hogy

$$f = p \cdot \exp(Z - 1) \quad (4.3.32)$$

Ha a reális gáz kompresszibilitási tényezője nem tér el nagyon a tökéletes gáz kompresszibilitási tényezőjétől, akkor az exponenciális kifejezést közelíthetjük annak két tagból álló sorával:  $\exp(Z - 1) \cong 1 + (Z - 1)$ . E közelítés alapján megállapíthatjuk, hogy  $p < 10^7 \text{ Pa}$  nyomásoknál a fugacitási koefficiens általában megegyezik a kompresszibilitási tényezővel:  $\phi = f / p \cong Z$ .

### 4.3.2 A fugacitás függése a nyomástól és a hőmérséklettől

Mivel a fugacitást a moláris szabadentalpia segítségével definiáltuk (4.3.18), ezért ennek hőmérséklettől és nyomástól való függését a szabadentalpia segítségével fogalmazhatjuk meg. Induljunk ki a tiszta gáz moláris szabadentalpiájának nyomástól való függéséből. Mivel a standard állapothoz tartozó moláris szabadentalpia nem függ a nyomástól, ezért a (4.3.18)-as összefüggés alapján írhatjuk, hogy

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial p}\right)_T = V_m = RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T \quad (4.3.33)$$

A fenti egyenlet átrendezésével kapjuk:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T = \frac{V_m}{RT} \quad (4.3.34)$$

Ebből kiolvasható, hogy a fugacitás a nyomás növelésével monoton növekszik. Izoterm körülmények között a növekedés mértéke a moláris térfogattól függ, ami maga is nyomásfüggő. Ebből következik, hogy nagyobb nyomásoknál, ahol a moláris térfogat kisebb, a fugacitás növekedése is kisebb mértékű. Ha a nyomás  $p_1$ -ről  $p_2$ -re változik, akkor a fugacitás változását az alábbi integrál segítségével számíthatjuk ki:

$$RT \ln \frac{f_2}{f_1} = \int_{p_1}^{p_2} V_m dp \quad (4.3.35)$$

Nagy nyomáson és alacsony hőmérsékleten a fugacitás igen jelentősen tér el a nyomástól.

A fugacitás hőmérséklettől való függését is a szabadentalpia hőmérséklet-függéséből határozhatjuk meg. Rendezzük át a (4.3.18)-as egyenletet:

$$\ln f = \frac{G_m - G_m^o}{RT} \quad (4.3.36)$$

Képezzük a fugacitás logaritmusának a hőmérséklet szerinti deriváltját állandó nyomás biztosítása mellett:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{R} \cdot \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G_m}{T} \right) - \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G_m^o}{T} \right) \right] \quad (4.3.37)$$

Végezzük el a láncszabály szerint a deriválást

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G_m}{T} \right) = -\frac{G_m}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{\partial G_m}{\partial T} = -\frac{G_m}{T^2} - \frac{S_m}{T} \quad (4.3.38)$$

A fenti egyenlet jobb oldalát hozzuk közös nevezőre, majd a moláris szabadentalpiához adjuk hozzá a  $TS_m$  tagot.

$$-\frac{G_m}{T^2} - \frac{S_m}{T} = -\left(\frac{G_m}{T^2} + \frac{TS_m}{T^2}\right) = -\frac{H_m}{T^2} \quad (4.3.39)$$

Ugyanezt a műveletet elvégezve a standard moláris szabadentalpiás taggal, a fugacitás logaritmusának hőmérséklet szerinti deriváltjára kapjuk, hogy

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p = -\frac{H_m - H_m^o}{RT^2} \quad (4.3.40)$$

A fugacitás hőmérséklettől való függését a gáz entalpiájának és standard entalpiájának a különbsége határozza meg. Ha feltételezzük, hogy a moláris entalpiák különbsége elhanyagolható mértékben függ a hőmérséklettől, akkor a (4.3.40)-es differenciálegyenlet megoldása, ha a hőmérséklet  $T_1$ -ről  $T_2$ -re változik:

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = -\frac{1}{R} \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{H_m - H_m^o}{T^2} dT \approx \frac{H_m - H_m^o}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (4.3.41)$$

#### 4.4 Gázmolekulák sebességeloszlása

Az 1.2.1-es fejezetben ismertetett kinetikus gázelmélet alapján kifejezhetjük a tökéletes gáz molekulái sebességének négyzetes átlagát a nyomás és a sűrűség segítségével:

$$\overline{v^2} = \langle v^2 \rangle = 3 \frac{k_B T}{m} = \frac{3RT}{M} = 3p \frac{V_m}{M} = \frac{3p}{\rho} \quad (4.4.1)$$

ahol  $m$  egyetlen molekula tömege,  $\rho = M/V_m$  a gáz sűrűségét és  $\langle v^2 \rangle$  a molekulák sebesség négyzetének az átlagát jelöli. Ebből az összefüggésből kiolvasható, hogy a sebesség négyzetének átlaga egyenesen arányos a hőmérséklettel és fordítottan a molekulatömeggel. Például 298 K hőmérsékleten héliumban a sebesség négyzetének az átlaga 1,36 km/s, a széndioxidban pedig 411 m/s. Ezek az értékek egyfajta átlagsebességet jelentenek, amelytől jelentős mértékű eltérés lehetséges. A továbbiakban határozzuk meg a molekulák sebességének eloszlását.

A (2.3.6)-os Boltzmann eloszlás adja meg az  $\varepsilon$  nagyságú energiával rendelkező részecskék előfordulásának  $P(\varepsilon)$  valószínűségét:

$$P(\varepsilon) = C \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T}\right) \quad (4.4.2)$$

ahol  $C$  arányossági tényező. Egyatomos ideális gázoknál a molekula  $\varepsilon$  energiája teljes mértékben a translációs mozgás kinetikus energiájából származik.

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad (4.4.3)$$

ahol  $v_x, v_y$  és  $v_z$  a sebesség három térkoordináta szerinti értékére vonatkozik és  $m$  a gázmolekula tömegét jelöli. A fenti két összefüggésből következik, hogy a  $v_x$  sebességű molekulák előfordulásának valószínűsége:

$$F(v_x) = \frac{N(v_x)}{N_t} = C \cdot \exp\left(-\frac{m v_x^2}{2k_B T}\right) \quad (4.4.4)$$

ahol  $N(v_x)$  a  $x$  irányban  $v_x$  sebességgel mozgó molekulák száma,  $N_t$  pedig a molekulák teljes számát jelöli. A még ismeretlen  $C$  arányossági tényezőt abból a feltételből határozhatjuk meg, hogy a  $F(v_x)$  valószínűségek összegének egyet kell adni:

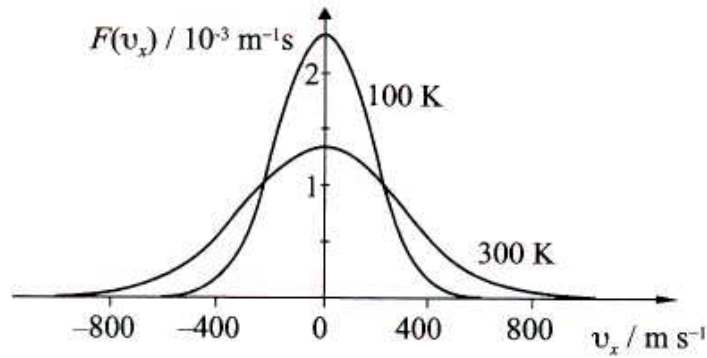
$$\int_0^\infty F(v_x) dv_x = C \cdot \int_0^\infty \exp\left(-\frac{m v_x^2}{2k_B T}\right) dv_x = 1 \quad (4.4.5)$$



A fenti integrál értékét (0.28)-as összefüggés adja meg. Ennek ismeretében az arányossági tényezőre azt kapjuk, hogy  $C = (m/2\pi k_B T)^{1/2}$ . A molekulák  $x$ -irányú sebességének  $F(v_x)$  valószínűsége a (4.4.4)-es egyenlet alapján tehát a következő:

$$F(v_x) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \cdot \exp\left( -\frac{mv_x^2}{2k_B T} \right) \quad (4.4.6)$$

Hasonló összefüggéssel írható le az  $y$  és  $z$  irányú  $v_y$  és  $v_z$  sebességek előfordulásának valószínűsége is.



**4.4.1. ábra:** A nitrogén molekulák  $x$  irányú sebességének (4.4.6)-os összefüggéssel megadott eloszlása két hőmérsékleten.

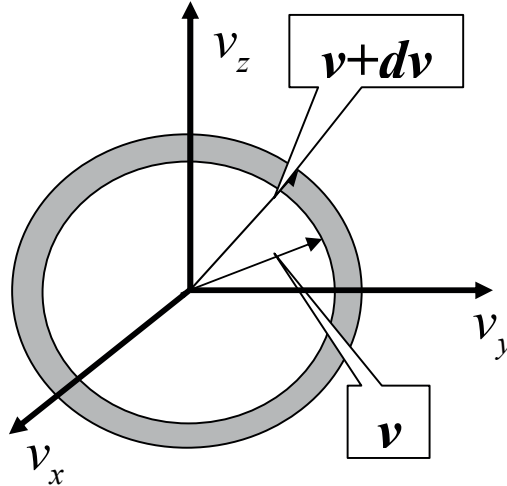
Mivel a három térbeli irány egymástól független, ezért a molekulák  $v$  sebességgel történő mozgásának  $F(v)$  valószínűségi eloszlását az egyes irányokhoz tartozó  $F(v_x)F(v_y)F(v_z)$  szorzat adja meg.

$$F(v) = F(v_x)F(v_y)F(v_z) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{mv^2}{2k_B T} \right) \quad (4.4.7)$$

A fenti egyenletnél felhasználtuk a  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  azonosságot. A (4.4.7)-es Gauss-görbe alakú valószínűségi sűrűség függvény a sebességnek, mint vektornak adja meg az eloszlását. Ez a függvény a különböző nagyságú és irányú sebességek előfordulásának gyakoriságát adja meg. Ha a sebesség iránya nem érdekel bennünket, hanem csak azok abszolút értékének eloszlására vagyunk kíváncsiak, akkor másképpen kell eljárunk. A (4.4.7)-es eloszlásfüggvényenél is teljesül, hogy a valószínűségek összegének 1-et kell adni.

$$\int_0^\infty F(v) \cdot dv_x dv_y dv_z = 1 \quad (4.4.8)$$

A fenti kifejezésben a  $dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$  szorzat nem más, mint a sebességtérnek az az elemi térfogata, amelyben az összes iránytól független sebesség értéke  $v$  és  $v+dv$  közé esik. Ezen elemi térfogatot úgy határozhatjuk meg, hogy a sebességvektorok kezdőpontját az origóba helyezzük, majd megrajzoljuk az összes  $v$  és  $v+dv$  sebességű vektort.



**4.4.2. ábra:** A  $v$  és  $v+dv$  nagyságú sebességvektorok végpontjai a  $4v^2\pi \cdot dv$  térfogatú gömbhéjban

Ezek végpontja a  $v$  sugarú gömb  $4v^2\pi \cdot dv$  nagyságú gömbhéjában helyezkedik el ahogy azt a 4.4.2-es ábra mutatja. Írhatjuk tehát, hogy

$$dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z = 4v^2\pi \cdot dv \quad (4.4.9)$$

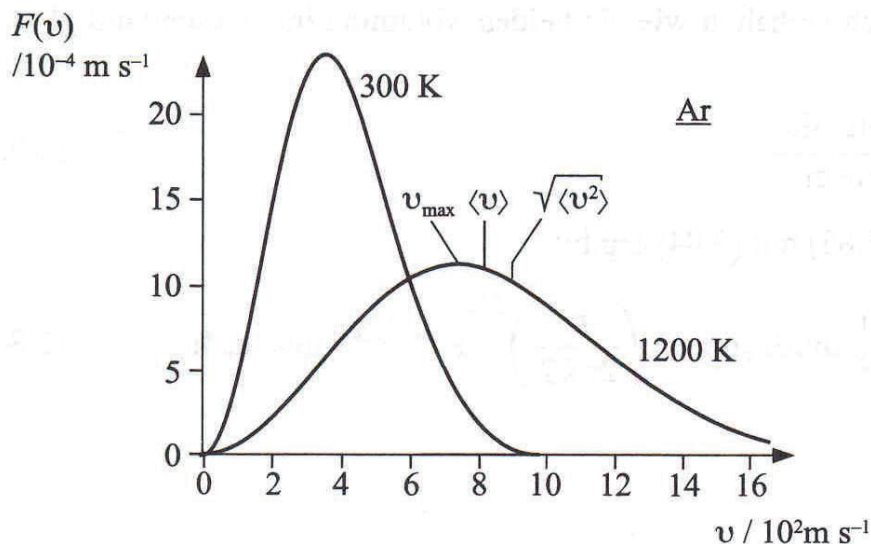
Ezt figyelembe véve (4.4.8) helyett írhatjuk, hogy

$$\int_0^\infty F(v) \cdot dv_x dv_y dv_z = \int_0^\infty 4v^2\pi \cdot F(v) \cdot dv = \int_0^\infty f(v) \cdot dv \quad (4.4.10)$$

Ezzel definiáltunk egy új  $f(v)$  eloszlásfüggvényt, amelyet **Maxwell-féle sebességeloszlás** függvénynek nevezünk.

$$f(v) = 4v^2\pi \cdot F(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp\left( -\frac{mv^2}{2k_B T} \right) \quad (4.4.11)$$

A fenti eloszlásfüggvény  $F(v)$ -hez hasonlóan maximummal rendelkezik, azonban a  $v^2$ -es szorzó miatt már nem szimmetrikus, ahogy azt a 4.4.3 ábra mutatja. Az  $f(v)$  sebességeloszlási görbe a hőmérséklet növelésével szélesedik, maximuma a nagyobb sebességek irányába tolódva egyre csökken.



**4.4.3. ábra:** A Maxwell-féle sebességeloszlás függvény az argon gáz két hőmérsékletén [5]

A  $v_{\max}$  maximális valószínűségű sebességet szélsőérték számítással határozhatjuk meg.

$$\left. \frac{df(v)}{dv} \right|_{v_{\max}} = 0 \quad (4.4.12)$$

A fenti műveletet elvégezve és az algebrai egyenletet  $v_{\max}$ -ra megoldva a maximális valószínűségű sebességre kapjuk, hogy

$$v_{\max} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad (4.4.13)$$

A Maxwell-féle sebességeloszlás ismeretében a molekulasebesség többféle átlagát határozhatjuk meg. Képezhetjük a sebesség abszolút értékének átlagát<sup>1</sup> a  $\bar{v} = \langle |v| \rangle = \langle \sqrt{v^2} \rangle$  mennyiséget, amit

<sup>1</sup>  $\bar{v}$  a sebesség  $|v|$  abszolút értékének átlagát jelenti

**közepes sebességnek** nevezünk. Ezt a (4.4.11)-es sebességeloszlás függvényből kaphatjuk meg a (2.3.80)-as összefüggés felhasználásával.

$$\bar{v} = \langle |v| \rangle = \int_0^{\infty} v \cdot f(v) dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \cdot \int_0^{\infty} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (4.4.14)$$

Ezt az átlagot akkor használjuk, amikor a molekulák adott idő alatti átlagos elmozdulására vagyunk kíváncsiak. Ha a mozgás kinetikus energiája érdekel bennünket, akkor a sebességek négyzetének átlagát kell képeznünk. Ez a (2.3.80)-as összefüggés szerint:

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 \cdot f(v) dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv = \frac{3k_B T}{m} = \frac{3RT}{M} \quad (4.4.15)$$

Gyakran használt átlagos mennyiség a  $\bar{v}_n$ -el jelölt négyzetátlag gyöke:

$$\bar{v}_n = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (4.4.16)$$

Vegyük észre, hogy a fenti eredmény megegyezik a kinetikus gázelmélet alapján levezetett (1.2.19)-es összefüggéssel

A 4.4.3 as ábra mutatja az  $f(v)$  sebességeloszlási görbét, valamint a maximális valószínűségi-, a közepes- és a gyök négyzetes átlag sebességet. Utóbbiaknak a maximális valószínűségű sebességhez viszonyított aránya a következő:

$$v_{\max} : \bar{v} : \bar{v}_n = 1 : \sqrt{\frac{4}{\pi}} : \sqrt{\frac{3}{2}} = 1 : 1,128 : 1,225 \quad (4.4.17)$$

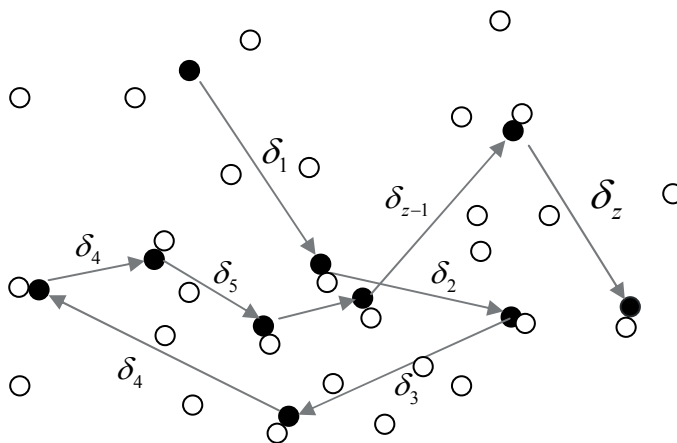
Látható, hogy a sebességek aránya nem függ sem a molekulatömegetől, sem pedig a hőmérséklettől. Elegendő tehát a matematikailag legegyszerűbben számíthatót megadni, ebből a többi könnyen meghatározható. A 4.5. táblázat mutatja néhány gázmolekula e három mennyiségét 273 K-en meghatározva.

**4.5 Táblázat:** Gázmolekulák átlagos és legvalószínűbb sebességei m/s-ban megadva.

<b>gáz</b>	$\bar{v}_n = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$	$\bar{v}$	$v_{\max}$
$H_2$	1838	1693	1501
$O_2$	461	425	377
$I_2$	164	151	134

#### 4.4.1 A közepes szabad úthossz és a molekuláris ütközések gyakorisága

Az előző fejezetben meghatároztuk a molekulák maximális valószínűségű és átlagos sebességét. Ha a molekulák egyenes vonalú pályán mozognának, akkor az  $s$  távolságot  $t = s/\bar{v}$  idő alatt tennék meg. Ez az idő - a tapasztalatok szerint - jóval rövidebb a megfigyelés tényleges idejénél. Az eltérés oka abban keresendő, hogy a molekulák mozgásuk során igen sokszor ütköznek és közben folyvást irányt változtatnak, ahogy azt a 4.4.4 ábra mutatja.



**4.4.4 ábra:** Egy kiszemelt gázmolekula ütközések miatt megtört pályája. A vizsgált molekulát feketére színezett körök jelölik.

Jelölje  $\delta_i$  az  $i$ -edik és  $(i+1)$ -edik ütközés között megtett egyenesvonalú pályaszakasz hosszát, aminek a megtételéhez  $\tau_i$  idő szükséges. A molekulák  $v_i$  sebessége folyton változik. Hasonlóképpen a  $\delta_i$  elmozdulások iránya és hossza is ütközésről ütközésre változik. Jellemezhetjük a két egymást követő ütközés közti elmozdulás nagyságát a  $\delta_i$  elmozdulásvektorral. A  $\delta$  **közepes szabad úthossz** annak az úthossznak az átlagértéke, amelyet a molekulák ütközés nélkül, vagyis egyenesvonalú pályán tesznek meg  $\delta = \langle |\delta_i| \rangle$ . Egy másik fontos mennyiség az egymást követő ütközések között eltelt idő átlaga:  $\tau = \langle \tau_i \rangle$ . Ennek reciproka az egyetlen molekula időegység alatt bekövetkezett ütközéseinek számát adja meg.

$$z = \frac{1}{\tau} \quad (4.4.18)$$

Az ütközési szám egyetlen molekulára vonatkozik. Ha a molekulák száma a  $V$  térfogatú rendszerben  $N$ , akkor az összes molekula ütközéseinek a száma az egységnyi térfogatban az  $Z$  **ütközési gyakoriság**:

$$Z = \frac{z}{2} \left( \frac{N}{V} \right) \quad (4.4.19)$$

A fenti egyenletbe a 2-es osztó azért került be, mert a  $z(N/V)$  szorzattal minden molekulát kétszer számolunk.

Mivel a molekulák egyenesvonalú egyenletes sebességgel  $\delta$  nagyságú elmozdulást  $\tau$  idő alatt tesznek meg, ezért írhatjuk, hogy

$$\bar{v} = \langle |v| \rangle = \frac{\delta}{\tau} = z \cdot \delta \quad (4.4.20)$$

Az ütközések gyakoriságát a fenti két egyenlet összevonásával kaphatjuk meg.

$$Z = \frac{1}{2\tau} \cdot \left( \frac{N}{V} \right) = \frac{\langle |v| \rangle}{2\delta} \cdot \left( \frac{N}{V} \right) \quad (4.4.21)$$

A fenti összefüggés azt jelenti, hogy az átlagos sebesség, valamint a közepes szabad úthossz ismeretében meghatározhatjuk az ütközési gyakoriságot.

A közepes szabad úthossz, az ezzel összefüggő ütközési gyakoriság a gázokban végbemenő transzportfolyamatok és kémiai átalakulások meghatározó mennyiségei. A továbbiakban ezen mennyiségek molekulaszervezettel való kapcsolatát vizsgáljuk részletesebben. Arra a kérdésre keressük a választ, hogyan függ a közepes szabad úthossz és az ütközések száma a molekulák méretétől, tömegétől a hőmérséklettől és a gáz nyomásától.

#### 4.4.1.1 Az molekuláris ütközések gyakoriságát meghatározó tényezők

Ütközésről akkor beszélünk, ha két molekula középpontjának egymástól mért távolsága megegyezik sugaraik összegével. Ebből a definícióból következik, hogy az érintés is ütközésnek számít.

Az ütközések gyakoriságát az egységnyi térfogatban időegység alatt bekövetkező ütközések számával jellemezzük. Ha a gáz egy komponensű (csak  $A$  jelű molekulákat tartalmaz), akkor ezt a mennyiséget  $Z_{A,A}$ -val jelöljük. Ha a gázelegy  $A$  és  $B$  jelű molekulákat egyaránt tartalmaz, akkor a „vegyes” ütközések számát  $Z_{A,B}$  adja meg. Egységnyi idő alatt egyetlen kiszemelt  $A$  jelű molekula átlagosan  $\langle v_A \rangle$  hosszúságú zég-zugos utat tesz meg, akkor ezen molekula ütközéseinek  $z_{A,A}$  számát a (4.4.20)-as összefüggés alapján a  $v_A / \delta_i$  hányados átlaga adja meg:

$$z_{A,A} = \frac{\langle v_A \rangle}{\delta_{A,A}} \quad (4.4.22)$$

A mennyiségek alsó indexe arra utal, hogy  $A$ -jelű molekula ütközik  $A$ -jelűvel. Mivel a  $z_{A,A}$  ütközési szám egyetlen molekulára vonatkozik, ezért a  $Z_{A,A}$  ütközési gyakoriságot  $z_{A,A}$ -nak és az egységnyi térfogatban lévő  $A$ -jelű molekulák számának a szorzata adja meg.

$$Z_{A,A} = \frac{z_{A,A}}{2} \cdot \left( \frac{N_A}{V} \right) \quad (4.4.23)$$

Többkomponensű gázoknál figyelembe kell venni azt is, hogy az ütközés milyen minőségű molekulák között történik meg. Kétkomponensű esetben ( $A$  és  $B$  jelű molekulák esetén) beszélhetünk a saját- és a vegyes ütközések  $z_{A,A}$ ,  $z_{B,B}$  és  $z_{A,B}$  számáról és gyakoriságáról.

A vegyes ütközések gyakoriságát (az  $A$ -jelű molekulák ütközését a  $B$ -jelű molekulákkal) a (4.4.22)-hez hasonlóan az alábbi kifejezés adja meg:

$$z_{A,B} = \frac{\langle v_{A,B} \rangle}{\delta_{A,B}} \quad (4.4.24)$$

ahol  $\langle v_{A,B} \rangle$  a kétfajta molekula átlagos sebességét jelöli.

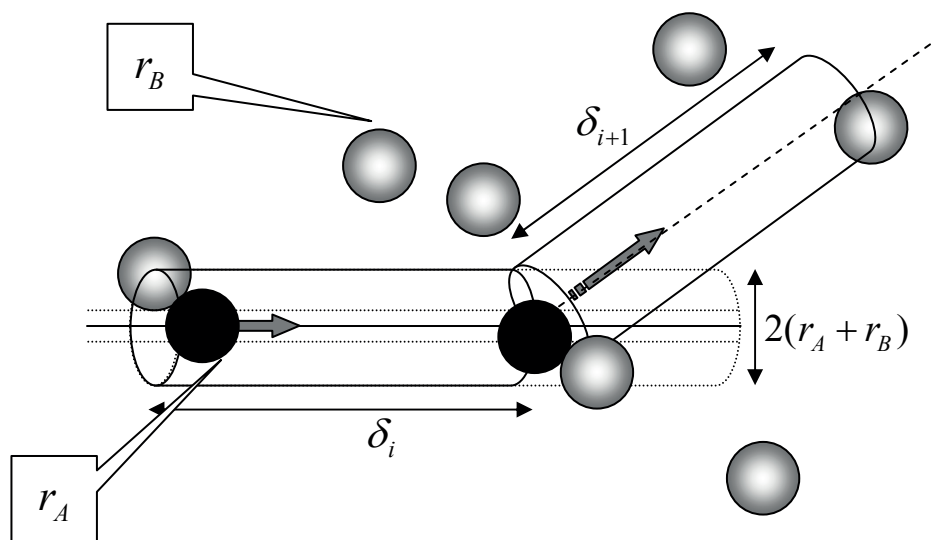
Az  $A$ -jelű molekulák vegyes ütközéseinek száma az egységnyi térfogatú gázban (4.4.23)-hoz hasonlóan írható:

$$Z_{A,B} = \frac{z_{A,B}}{2} \cdot \left( \frac{N_A}{V} \right) \quad (4.4.25)$$

A továbbiakban először kétkomponensű gázelegyben vizsgáljuk meg a molekuláris ütközéseket, majd ezután térünk rá az egykomponensű esetre.

Az ütközési szám meghatározása érdekében tételezzük fel, hogy egyetlen  $r_A$  sugarú  $v_A$  sebességgel mozgó molekula halad az  $r_B$  sugarú  $v_B$  sebességgel mozgó molekulák között. Képzeljünk el a gázelegyben egy olyan hengert, amelynek tengelye megegyezik a kiszemelt

molekula két ütközés közötti pályájával és sugara ( $r_A + r_B$ ). Ezt a képzeletbeli hengert a molekula haladásának mindenkori irányában vesszük fel, ahogy azt a 4.4.5-ös ábra is mutatja. Az  $r_A$  sugarú molekula minden olyan molekulával ütközik, amelynek tömegközéppontja a tengelytől mérve kisebb, vagy egyenlő  $(r_A + r_B)$ -vel. Az ilyen molekulák tömegközéppontja a képzeletbeli hengerben az  $\sigma_{A,B} = (r_A + r_B)^2 \pi$  nagyságú keresztmetszeti felületének bármely pontján lehet. A  $\sigma_{A,B}$  nagyságú felületet **ütközési keresztmetszetnek** nevezzük. Az összes olyan  $r_B$  sugarú molekula, amelynek tömegközéppontja bent van a képzeletbeli hengerben ütközni fog  $r_A$  sugarú molekulával.



**4.4.5 ábra:** Az ütközési keresztmetszet szemléltetése

A bonyolult számítás jelentősen leegyszerűsíthető, ha az  $r_B$  sugarú molekulák helyzetét a képzeletben rögzítjük és az  $r_A$  sugarú molekula  $v_A$  sebessége helyett a  $v_{r,A}$  relatív sebességet használjuk.

$$v_{r,A} = v_A - v_B. \quad (4.4.26)$$

Mivel a (4.4.24)-es kifejezésben átlagos sebesség szerepel, ezért először vizsgáljuk meg azt, hogy milyen kapcsolatban áll a relatív sebesség  $\langle |v_{r,A}| \rangle$  átlaga az egyedi molekulák  $\langle v_A \rangle$  és  $\langle v_B \rangle$  átlagos sebességével. Ennek érdekében képezzük a relatív sebesség abszolút értékét. Az  $v_{r,A}$  vektor abszolút értéke a vektorszámítás szabályai szerint:  $|v_{r,A}| = \sqrt{(v_{r,A})^2}$ . Először képezzük a  $v_{r,A}^2$  relatív sebesség négyzetének átlagát:

$$\langle v_{r,A}^2 \rangle = \langle (v_A - v_B)^2 \rangle = \langle v_A^2 \rangle - 2\langle v_A v_B \rangle + \langle v_B^2 \rangle. \quad (4.4.27)$$



A  $v_A v_B$  szorzat átlagának meghatározásához vegyük figyelembe azt, hogy a  $v_A v_B$  mennyiség két vektor skalár szorzata, amelyet a következő általános kifejezéssel adhatunk meg:

$$v_A v_B = |v_A| |v_B| \cos \Theta_{A,B} \quad (4.4.28)$$

ahol  $\Theta_{A,B}$  a két sebességvektor által közbezárt szöget jelöli. Mivel ez a két vektor a térben minden irányt azonos valószínűséggel vehet fel, ezért a szögek koszinuszainak átlaga zérus:  $\langle \cos \Theta_{A,B} \rangle = 0$ , így a  $v_A v_B$  szorzat átlaga is:  $\langle v_A v_B \rangle = 0$ . A (4.4.27)-es kifejezés átlagolásával kapjuk, hogy

$$\langle v_{r,A}^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{\langle v_{r,A}^2 \rangle} = \sqrt{\langle v_A^2 \rangle + \langle v_B^2 \rangle} \quad (4.4.29)$$

A sebességek átlagát már meghatároztuk (lásd. (4.4.15)-ös egyenlet). Ezek kapcsolata molekulatömeggel és a hőmérséklettel a következő:

$$\langle v_A^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m_A} = \frac{3RT}{M_A} \quad \langle v_B^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m_B} = \frac{3RT}{M_B} \quad (4.4.30)$$

A relatív sebesség négyzetátlagának gyöke az alábbi módon függ a molekulatömegektől és a hőmérséklettől:

$$\langle v_{r,A}^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_A} + \frac{3k_B T}{m_B}} = \sqrt{3k_B T \cdot \left( \frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right)} \quad (4.4.31)$$

A molekulatömegekkel kapcsolatos zárójeles mennyiség a  $\mu_m$  **redukált tömeg**:

$$\mu_m = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (4.4.32)$$

Ennek segítségével a relatív sebesség négyzetes átlagának gyöke a következőképpen fejezhető ki:

$$\langle v_{r,A}^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{\frac{3k_B T}{\mu_m}} = \langle v_A^2 \rangle^{1/2} \cdot \sqrt{\frac{m_A}{\mu_m}} \quad (4.4.33)$$

Mivel (4.4.14) és (4.4.16) szerint

$$\bar{v} = \bar{v}_n \sqrt{\frac{8}{3\pi}}, \quad \text{így} \quad \langle v_{r,A} \rangle = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \cdot \sqrt{\frac{3k_B T}{\mu_m}} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_m}} \quad (4.4.34)$$

Ebből rögtön következik a relatív- és az abszolút sebesség átlagának kapcsolata:

$$\langle v_{r,A} \rangle = \langle v_A \rangle \sqrt{\frac{m_A}{\mu_m}} \quad (4.4.35)$$

Ezek után határozzuk meg azt, hogy egy kiszemelt  $A$ -jelű molekula hányszor ütközik  $B$ -jelű molekulákkal.

Ha az  $A$  molekula  $\langle v_{r,A} \rangle$  relatív sebességgel mozog, akkor időegység alatt  $\langle v_{r,A} \rangle$  hosszúságú egyenes vonalú pályát tesz meg. Ezen idő alatt a képzeletbeli henger  $\sigma_{A,B} \cdot \langle v_{r,A} \rangle$  nagyságú térfogatán halad át. Ha a  $B$ -jelű molekulák koncentrációja a  $V$  térfogatú rendszerben  $N_B/V$ , akkor egyenletes eloszlás esetén ezekből a molekulákból  $\sigma_{A,B} \cdot \langle v_{r,A} \rangle \cdot N_B/V$  számú olyan molekula található a hengerben, amellyel mozgó molekula ütközik. Az egyetlen  $A$  molekulára jutó ütközési szám tehát

$$z_{A,B} = \sigma_{A,B} \cdot \langle v_{r,A} \rangle \cdot \frac{N_B}{V} \quad (4.4.36)$$

A relatív sebesség ismeretében ez az összefüggés átírható.

$$z_{A,B} = \sigma_{A,B} \cdot \frac{N_B}{V} \cdot \left( \frac{m_A + m_B}{m_B} \right)^{1/2} \cdot \langle v_A \rangle = \sigma_{A,B} \cdot \frac{N_B}{V} \cdot \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_m}} \quad (4.4.37)$$

A fenti  $z_{A,B}$  ütközési szám a képzeletbeli hengerben lévő egyetlen  $A$ -jelű mozgó molekulára vonatkozik. Ha ezek száma a  $V$  térfogatban  $N_A$ , akkor az összes molekula ütközéseinek a száma, az ütközési gyakoriság:

$$Z_{A,B} = \frac{1}{2} \left( \frac{N_A N_B}{V^2} \right) \cdot \sigma_{A,B} \cdot \left( \frac{m_A + m_B}{m_B} \right)^{1/2} \cdot \langle v_A \rangle = \left( \frac{N_A N_B}{V^2} \right) \cdot \sigma_{A,B} \cdot \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_m}} \quad (4.4.38)$$

Mivel állandó hőmérsékleten a tökéletes gázok molekuláinak száma arányos a parciális nyomásukkal, ezért az ütközési gyakoriság arányos a parciális nyomások szorzatával.

$$Z_{A,B} = \frac{1}{2} \left( \frac{p_A \cdot p_B}{(k_B T)^2} \right) \cdot \sigma_{A,B} \cdot \left( \frac{m_A + m_B}{m_B} \right)^{1/2} \cdot \langle v_A \rangle \quad (4.4.39)$$

A (4.4.36)-os összefüggés felhasználásával a vegyes ütközések számát kifejezhetjük molekuláris paraméterekkel.

$$Z_{A,B} = \left( \frac{p_A p_B}{(k_B T)^2} \right) \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot \pi \cdot \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \cdot \mu_m}} \quad (4.4.40)$$

Ha a gáz csak  $A$  jelű molekulákat tartalmaz, akkor  $r_A = r_B$  és  $\sigma_{A,A} = 4r^2\pi$  és  $\mu_m = m_A/2$ . Ebben az esetben a relatív és az abszolút sebesség kapcsolatára a következő egyszerű összefüggést kapjuk:

$$\langle v_{r,A} \rangle = \sqrt{2} \cdot \langle v_A \rangle \quad (4.4.41)$$

Az egyetlen molekulára jutó ütközési szám pedig:

$$z_{A,A} = \sigma_{A,A} \cdot \sqrt{2} \langle v_A \rangle \cdot \frac{N_A}{V} \quad (4.4.42)$$

Ebben az esetben az ütközések gyakorisága

$$Z_{A,A} = 2 \left( \frac{N_A}{V} \right)^2 \cdot \sigma_{A,A} \cdot \sqrt{\frac{k_B T}{\pi \cdot m_A}} \quad (4.4.43)$$

A tökéletes gázokra vonatkozó állapotegyenlet  $(pV = n_A RT) \rightarrow (pV = N_A k_B T)$  segítségével az ütközési gyakoriságot kifejezhetjük a gáz nyomásával is.

$$Z_{A,A} = \frac{8r^2\pi}{(k_B T)^2} \cdot p^2 \cdot \sqrt{\frac{k_B T}{\pi \cdot m_A}} \quad (4.4.44)$$

298 K hőmérsékleten az egy bar nyomású nitrogén gázban az ütközések gyakorisága  $Z_{A,A} = 7,6 \cdot 10^{28} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ . Ez az érték rohamosan növekszik a nyomás növelésével.

#### 4.4.1.2 A közepes szabad úthosszt meghatározó tényezők

A (4.4.20)-as egyenlet összefüggést teremt az ütközési szám, a molekulák átlagos sebessége és a közepes szabad úthossz között. Ebből fejezzük ki a közepes szabad úthosszt:

$$\delta = \frac{\langle |v| \rangle}{z} \quad (4.4.45)$$

A fenti egyenletet, valamint az ütközési szám segítségével meghatározhatjuk a közepes szabad úthossz kapcsolatát molekuláris mennyiségekkel. Kétkomponensű gázok esetén (4.4.37)-es egyenlet adja meg az ütközési számot. Ennek felhasználásával megkapjuk a vegyes ütközések közepes szabad úthosszát.

$$\delta_{A,B} = \frac{1}{\left(\frac{N_B}{V}\right) \cdot \sigma_{A,B}} \left(\frac{m_B}{m_A + m_B}\right)^{1/2} = \frac{k_B T}{p_B \cdot \sigma_{A,B}} \left(\frac{m_B}{m_A + m_B}\right)^{1/2} \quad (4.4.46)$$

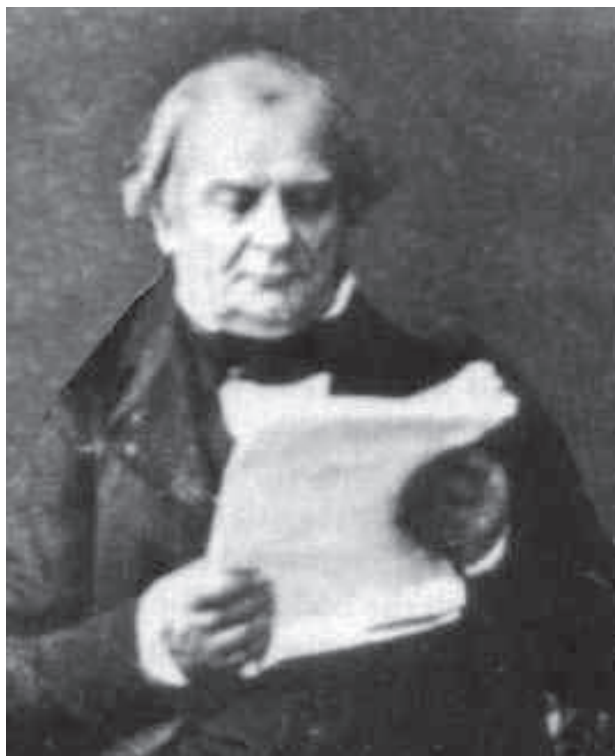
Ha a gáz csak egyféle molekulákat tartalmaz ( $m_A = m_B$ ) és ( $\sigma_{A,A} = \sigma_{A,B} = r_A^2 \pi$ ), akkor a közepes szabad úthossz:

$$\delta_{A,A} = \frac{1}{\sqrt{2} \left(\frac{N_A}{V}\right) \sigma_{A,A}} = \frac{k_B T}{p} \cdot \frac{1}{\sqrt{2} \cdot r_A^2 \pi} \quad (4.4.47)$$

A közepes szabad úthossz közönséges körülmények között igen kicsi. Pl. 278 K hőmérsékletű és 0,1 MPa nyomású  $N_2$  gázban  $\delta_{A,A} = 7,5 \cdot 10^{-6}$  cm. A fenti összefüggésekből kiolvasható, hogy szobahőmérsékleten és atmoszferikus nyomásnál a közepes szabad úthossz két nagyságrenddel nagyobb a molekula átmérőjénél.

A nyomás csökkentésével a közepes szabad úthossz növekszik. Nagy vákuumban elérheti a több cm-es méretet is. Ha a vákuumrendszerben a közepes szabad úthossz nagyobb, mint a vákuumrendszerben lévő csövek átmérője, akkor a molekulák többször ütköznek a csövek falával, mint egymással. Ez az ún. **Knudsen tartomány**.

Az ütközési keresztmetszet kísérleti meghatározásával következtetéseket vonhatunk le a molekulák méretére vonatkozóan. Az első ilyen közelítő eredményt 1670-ben egy szerzetes kapta a tömjénillat terjedésének mérése alapján. Az Avogadro számot Loschmidt több mint 200 évvel ezelőtt a közepes szabad úthossz alapján határozta meg.



***Benoit Paul Emile Clapeyron (1799-1864) francia mérnök, fizikus***

*Clapeyron mérnöki tanulmányait Párizsban folytatta. Ezt követően tíz éven át az útépítések hadtestének ezredese Szent-Pétervárott. Ugyanitt a technikai tanintézetben, matematikát tanít. Miután Párizsba visszatér, az onnan kiinduló első vasutak építkezésében vesz részt. 1863-ban Angliába utazik, hogy Stevensonnak megmutassa legújabb gőzmozdony tervét. Ezt követően megépíti azt a Stevenson szerint megvalósíthatatlan mozdonyt, amely méterenként 5 mm emelkedésre képes. 1848-ban a francia akadémia Cauchy helyére választja. Clapeyron a mérnöki munka mellett sokoldalú tudományos tevékenységet folytatott. Hidtervező tevékenysége miatt a rugalmassággal is foglalkozott. Termodinamikai kutatásait 1834-ben kezdi meg a Carnot-ciklus tanulmányozásával és matematikai megfogalmazásával. Ez a munka nagy hatással volt Clausiusra és Thomsonra. Clapeyron nevét folyadékok gőznyomására vonatkozó differenciálegyenlet őrzi.*

## 5 Folyadékok

Folyékony halmazállapotú anyagok alkotói (molekulái, atomjai vagy ionjai) között a vonzóerők már olyan nagyok, hogy az alkotókat - ha nem is mereven - de összetartják. A folyadékok a szilárd testekkel ellentétben nem formatartók, alakjukat az edény határozza meg. A gázokkal ellentétben nem töltik ki teljes egészében a rendelkezésre álló teret. A folyadék fázist a rendszer többi térrészétől egy jól definiált **határfelület** választja el. Ennek különleges tulajdonsága a **felületi feszültség**.

A folyadék halmazállapotú anyagok kémiai szerkezete rendkívül változatos. A molekuláris folyadékoktól, különböző fémek és ionok olvadékaitól, a makromolekuláris folyadékokon át, a folyadékkristályokig vezet ez az út. Ez a sokféle szerkezet igen változatos tulajdonságokat testesít meg, ennek ellenére találhatók olyan általános törvényszerűségek, amelyek mindegyik folyadék típusra érvényesek. Folyadékok sűrűsége nagyobb, mint a gázoké és sokkal kevésbé nyomhatók össze. Izoterm kompresszibilitási együtthatójuk kicsi és a nyomás növekedésével fokozatosan csökken. Ez azt jelenti, hogy van egy határ, amelyen túl a folyadék tovább már nem nyomható össze. Ez a határ azonban kísérletekkel nehezen érhető el, mert a tapasztalatok szerint a folyadékok jelentős többsége nagy nyomás hatására kristályosodik.

$$\kappa_T^L \ll \kappa_T^V \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (5.1)$$

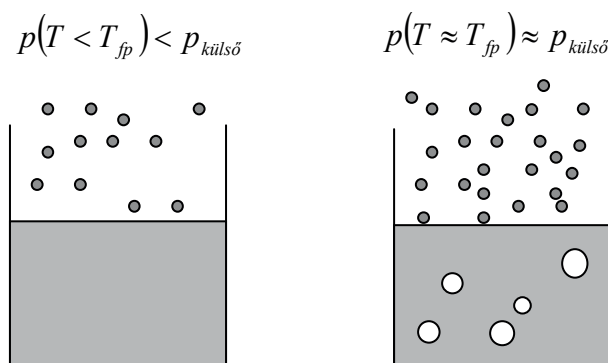
ahol az  $L$  index folyadékot, a  $V$  index pedig gőzt jelöl.

Az egyenetlen energia eloszlás következménye, hogy mindig találhatók olyan molekulák, amelyek energiája sokszorosán haladja meg az átlagos energiát. Ha ez az energia nagyobb, mint a molekulákat összetartó kohéziós energia, akkor ezek a molekulák kiszakadnak a folyadékfázisból. Ezt a jelenséget **párolgásnak** nevezzük.

Folyadékok fizikai kémiai tulajdonságait egyaránt tanulmányozhatjuk nyitott és zárt rendszerben. Nyitott edényben a folyadékra a külső légköri nyomás hat. A párolgás addig tart, amíg a folyadék teljes egészében gőzzé nem alakul. Zárt edényben a folyadék csak részben párolog el. Ennek oka, hogy a gőzfázisból a folyadékfelületbe csapódó molekulák megkötődhetnek. Ezt a folyamatot **kondenzációnak** nevezzük. A párolgás következtében fokozatosan növekszik a folyadék fázis felett a gőz nyomása. Mivel a kondenzáció sebessége arányos a gőznyomással egyre több és több molekula kerül vissza a folyadék fázisba. Amikor a kondenzáció sebessége megegyezik a párolgás sebességével a gőz telítetté válik, a gőznyomás határértéket ér el. A telített gőz nyomását **egyensúlyi gőznyomásnak**, vagy **tenzió**nak nevezzük.

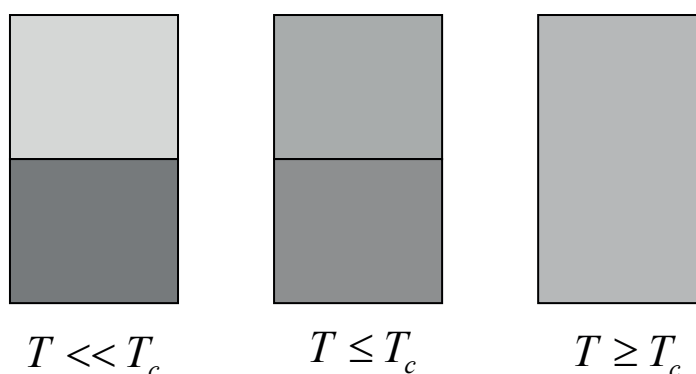
A hőmérséklet növelésével a gőznyomás növekszik. Ennek hatása más és más nyitott, illetve zárt edényben. Nyitott rendszerben, amikor a gőztenzió eléri a külső (légköri) nyomást, a folyadék forrni kezd. Azt a hőmérsékletet, amelyenél a folyadék tenziója megegyezik a külső nyomással, **forrási hőmérsékletnek**, vagy **forráspontnak** nevezzük. A gőznyomás hőmérséklettől való függéséből következik, hogy forrási hőmérséklet a külső nyomástól függően változik. Minél nagyobb a külső nyomás, annál magasabb a forráspont. Például a víz 100°C-nál alacsonyabb hőmérsékleten forr a hegyekben, és 100°C-nál magasabb hőmérsékleten forr a kuktafazékban. A forrásponton a folyadék termodinamikai egyensúlyban van a gőzzel. Ha külső nyomás 1 *atm*, akkor a forráspontot **normál forráspontnak** nevezzük. Ez nem egyezik meg a **standard forrásponttal**, mivel a standard állapothoz tartozó 1 *bar* nyomás valamivel kisebb, mint 1 *atm*. Ez a víz esetében 0,4 °C forráspontkülönbséget jelent. A víz standard forráspontja nem 100°C, hanem 99,6°C.

A forráspontnál magasabb hőmérsékleten a folyadék teljesen gőzzé alakul. A forrás együtt jár a buborékképződéssel. A folyadékban buborékok akkor keletkeznek, amikor a gőznyomás eléri, vagy meghaladja a külső atmoszferikus nyomást. Igen gyakran előfordul, hogy a folyadék forrása nem a forrási hőmérsékleten indul meg, a folyadék **túlhevíthető**. Ennek oka a buborékok görbült felületének síktól eltérő gőznyomásában keresendő. (Erről részletesebben az 5.3.2 fejezetben lesz szó.)



**5.1 ábra:** Párolgás és buborékképződés nyitott rendszerben

A képződő kisméretű buborékok erősen görbült felülete miatt a buborékokban kisebb a gőznyomás, mint a síkfelületű folyadék felett. Melegítéskor, ha a folyadék hőmérséklete eléri a forráspontot, vagyis azt a hőmérsékletet, amelynél a sík folyadék felszín gőznyomása eléri a külső nyomást, akkor az apró buborékokban a gőznyomás még jóval kisebb a külső nyomásnál. A görbült felületen a nyomás csak magasabb hőmérsékleten éri el a külső nyomást. Ahogy a párolgás következtében a buborékok mérete növekszik, a görbület csökken, a gőznyomás pedig növekszik. Ennek következtében a párolgás intenzitása rohamosan megnő, a folyadék robbanásszerűen felforr. A folyadék túlhevülése megakadályozható lyukacsos, érdes felületű testek, mint pl. horzsakő alkalmazásával. Ezek az anyagok nagy mennyiségű levegőt tartalmaznak, amely melegítés közben buborék formájában fokozatosan eltávozik. A hőmérséklet emelésével a forrás az aránylag nagy méretű levegő buborékok kevésbé görbült felületéről indul meg a forráspont közvetlen közelében.



**5.2 ábra:** Párolgás zárt rendszerben. A szürkességi árnyalatok a sűrűségekben megmutatkozó különbséget mutatják.

Zárt edényben melegítés hatására nem csak a gőznyomás nő, hanem a gőz sűrűsége is. Elérhetjük azt az állapotot, amikor a gőz sűrűsége megegyezik a folyadék sűrűségével, és a

két fázis közötti határfelület eltűnik. Az ehhez az állapothoz tartozó hőmérsékletet **kritikus hőmérsékletnek**, a nyomást **kritikus nyomásnak**, a sűrűséget pedig **kritikus sűrűségnek** nevezzük. Ez utóbbi helyett gyakran a **kritikus moláris térfogatot** használjuk. A hőmérséklet további növelésével az edényt egyetlen homogén fázis tölti ki, ami az un. **szuperkritikus állapotban** van. A víz esetében a  $T_c$  kritikus hőmérséklet  $374\text{ }^\circ\text{C}$ , és ekkor a gőznyomás  $218\text{ atm}=22,09\text{ MPa}$ . A kritikus és a szuperkritikus állapotról bővebben az 5.1.2 és az 5.1.3 fejezetben lesz szó.

Folyadékok fizikai kémiai tulajdonságainak leírására nem ismert olyan általános érvényű állapotegyenlet, amely minden anyagra nézve kielégítő pontossággal írja le a  $p$ - $T$ - $V$  állapotjelzők kapcsolatát. A termodinamikai tulajdonságok a leírására gyakran alkalmazzuk a viriál egyenletet, a van der Waals féle állapotegyenletet, szűkebb érvényességgel a megfelelő állapotok tételét, valamint számos empirikus összefüggést.

A térfogat és a nyomás kapcsolatát leggyakrabban az empirikus **Tait egyenlettel** írjuk le. Izoterm körülmények között a kis nyomáshoz tartozó  $V_m^*$  moláris térfogat és a  $p$  nyomáshoz tartozó  $V_m(p)$  kapcsolata a következő:

$$\frac{V_m^* - V_m(p)}{V_m^*} = \frac{A \cdot p}{B + p} \quad (5.2)$$

ahol  $A$  és  $B$  anyagi minőségre jellemző állandók. A Tait egyenletből meghatározható az a  $V_m^0$  minimális térfogat, amelyre a folyadék még összenyomható. Ehhez képeznünk kell az (5.1)-es egyenlet  $p \rightarrow \infty$  határértékét. Az eredmény

$$V_m^0 = (1 - A) \cdot V_m^* \quad (5.3)$$

A tényleges térfogat és a minimális térfogat különbségét **szabad térfogatnak** nevezzük:

$$V_m^{sz}(p, T) = V_m^*(p, T) - V_m^0(T) \quad (5.4)$$

Folyadékok modelljeiben a  $V_m^0$  minimális térfogatot gyakran a molekulák saját térfogatával azonosítják. A merev gömb modell esetén ez a (4.2.36)-os egyenlet szerint,  $V_m^0 = 2\pi N_{Av} \frac{\sigma^3}{3}$ -el egyezik meg. A folyadék térfogata nem csak a nyomástól, hanem a hőmérséklettől is függ. E függés erősségére a térfogati hőtágulási együttható ad felvilágosítást. Mivel a térfogati hőtágulási együttható a tapasztalatok szerint a hőmérséklettel növekszik, ebből következik, hogy a hőmérséklet növelésével a szabadtérfogat mennyisége is növekszik. A folyadékokat molekuláris szinten inhomogén szerkezet jellemzi. Tömör, szorosan illeszkedő molekulahalmazok között üregek (**vakanciák**) vannak. A szabad térfogat aránya tág határok között változik. Ennek közelítő értéke az olvadásponton 1%, a forrásponton 15 – 20 %, a kritikus pontban pedig 70 %.

Igen jelentős a különbség gázok és folyadékok feszülési együtthatójában. Folyadékkal színültig megtöltött tartályban (állandó térfogaton) a hőmérséklet emelése sokkal nagyobb feszülést hoz létre, mint gázoknál.

$$\beta^L \gg \beta^V, \quad \beta = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (5.5)$$



Nemcsak a feszülési együttható nagysága, hanem annak hőmérséklettől való függése is különbözik. Gázoknál a feszülési együttható a hőmérséklet növelésével nő, míg folyadékoknál jelentősen csökken.

Mozgó folyadékoknál az áramlási sebesség növekedése nyomás csökkenését okozhatja. Gyakran előfordul, hogy egy szivattyúban, vagy más mozgó alkatrészek mellett az áramló folyadékban a nyomás a telített gőznyomásig csökken. Ennek következtében a lokális forrás miatt gőzbuborékok keletkeznek. Amikor ezek a buborékok nagyobb nyomású helyre kerülnek, a gőz kondenzálódik, a buborékok összeroppannak és eközben jelentős károkat is okozhatnak. Gőzbuborékok képződését és összeroppanását **kavitációnak** nevezzük.

Folyadékok hőkapacitását a (4.2.58)-as általános összefüggés alapján vizsgálhatjuk.

$$C_{m,p} - C_{m,V} = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \cdot \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \quad (5.6)$$

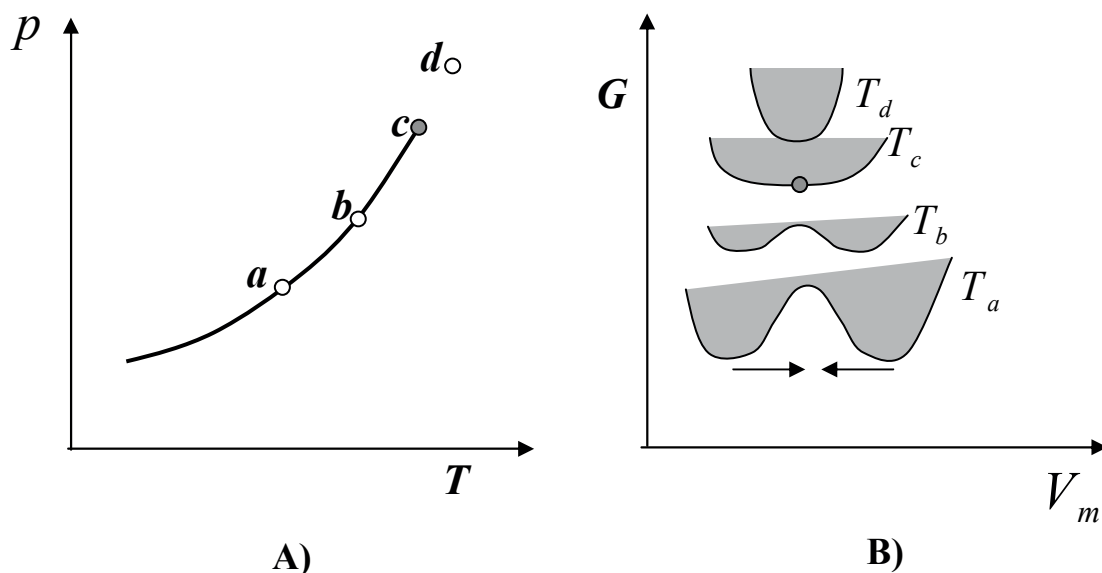
Mivel folyadékoknál az állandó nyomáson mért hőtágulási együttható rendszerint igen kicsi, ezért az állandó nyomáshoz- és az állandó térfogathoz tartozó hőkapacitások különbsége is sokkal kisebb, mint gázok esetén. Az is kiolvasható az (5.6)-os egyenletből, ha a moláris térfogatnak szélsőértéke van a hőmérséklet függvényében (pl. a víz), a szélsőértékhez tartozó

hőmérsékleten  $\left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = 0$ , és a két hőkapacitás különbsége eltűnik  $C_{m,p} - C_{m,V} = 0$ .



tartozik az abszolút minimum. Ezekben a tartományokban csak az egyik fázis a stabil, amelyikhez a kisebb moláris szabadentalpia tartozik. Az itt elmondottakat illusztrálja az 5.1.1 ábra.

Érdekes megvizsgálnunk, hogyan változik ez a függés a tenziógörbe mentén, amikor növeljük a hőmérsékletet. Ezt mutatja az 5.1.2 ábra. A gőznyomás hőmérséklet görbén kijelöltünk négy pontot. Ezek közül egy (*d*) a kritikus ponton túl helyezkedik el.



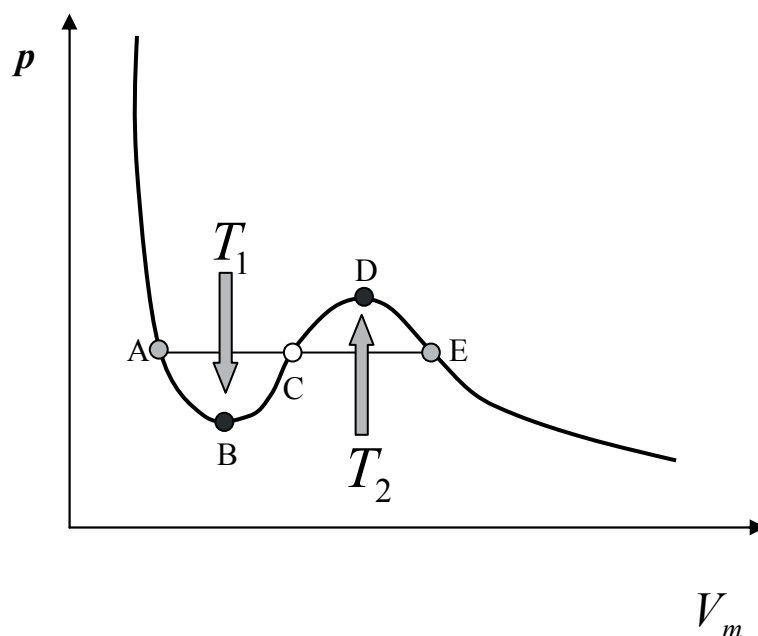
**5.1.2 ábra:** A tenziógörbe és annak különböző hőmérsékletű pontjaihoz tartozó moláris szabadentalpia – moláris térfogat függés.

Ahogy közeledünk a hőmérséklettel a kritikus pont felé, úgy a szabadentalpia függvény egyre laposabb lesz. A függvényen látható két azonos értékű minimum és egy maximum hely egyre közelebb kerül egymáshoz. A kritikus pontban ez a három szélsőérték pont egyetlen pontba torlódik. Ennél nagyobb hőmérsékleteken a szabadentalpia függvénynek, már csak egy „mélyebb” minimuma van. A fentiekből következik, hogy a kritikus hőmérséklethez alulról közeledve a folyadék és a gőz moláris térfogata egyre közelebb kerül egymáshoz, a kritikus hőmérsékleten azonossá válnak. Mivel a nemcsak a moláris térfogatban, hanem a moláris szabadentalpiában sincs különbség, ebből következik, hogy a kritikus hőmérséklet felett nincs különbség a folyadék- és a gázhalmazállapot között.

A kritikus pont paraméterei az anyagi minőségtől függenek. A hidrogén, az oxigén és sok más gáz kritikus hőmérséklete olyan alacsony, hogy ezek elérése sokáig lehetetlen volt. Ezért ezekről a gázokról régebben azt gondolták, hogy nem cseppfolyósíthatók. Ma már azonban tudjuk, hogy megfelelően kicsi, a kritikus hőmérsékletnél alacsonyabb hőmérsékleten minden gáz cseppfolyósítható. Néhány anyag kritikus állapotjelzőit az 5.2 táblázatban mutatjuk be.

### 5.1.1 A kondenzáció termodinamikai értelmezése

A 4.2.1-es fejezetben láttuk, hogy reális gázok a hőmérséklet csökkenésekor elveszthetik termodinamikai stabilitásukat. A kritikus hőmérséklet alatt megjelenik az izotermán egy olyan tartomány, amelyen belül a nyomás növekedésével nem csökken a térfogat, hanem növekszik. Az 5.1.3 ábrán ez az instabil tartomány a  $B$  és  $D$  jelű pontok között helyezkedik el. A termodinamikai stabilitás (4.2.5)-ös feltételéből következik, ebben a tartományban a rendszer semmiféle körülmények között sem létezhet. **A termodinamikai stabilitás elvesztése új fázis megjelenését jelenti**, a gőzből folyadék lesz. Az izoterma kis térfogatokhoz tartozó stabil szakasza (az  $A$  ponttól balra) a folyadék állapotnak, míg a nagy térfogatokhoz tartozó stabil szakasza (az  $E$  ponttól jobbra) a gőzfázisnak felel meg.

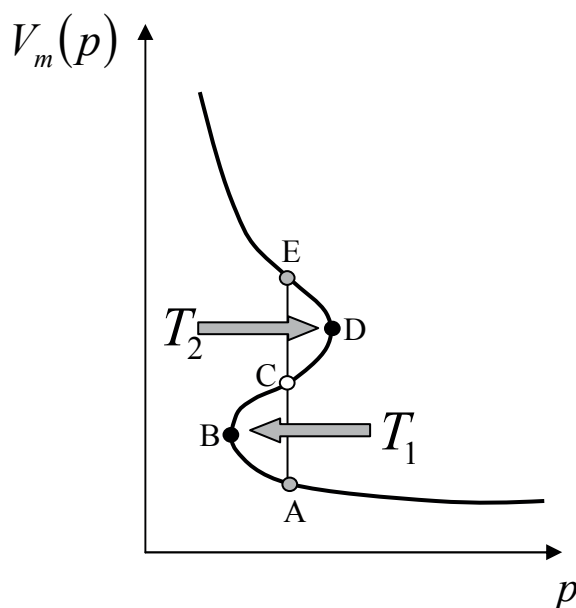


**5.1.3 ábra:** Reális gáz izotermája a kritikus hőmérséklet alatt.

A továbbiakban azt vizsgáljuk, hogy a betűvel jelölt pontok közül melyik kettő jelöli ki a gőz-folyadék egyensúlyi állapotot. Előre bocsátjuk, hogy ez megfelel az  $A$  és  $E$  pontoknak, amelyeket úgy kapunk meg, hogy az izoterma három-értékű tartományát úgy metszünk el egy egyenessel, hogy az egyenes alatt az  $ABC$  pontokkal közbezárt  $T_1$ , és az egyenes felett a  $CDE$  pontokkal közbezárt  $T_2$  területek nagysága egyezzen meg. Ennek az állításnak a bizonyítása a következő. A termodinamikai egyensúlynak a feltétele az, hogy a folyadék és a gőz moláris szabadentalpiája egyezzen meg. Más szavakkal úgy kell átmennünk az egyik fázisból a másikba, hogy közben a szabadentalpia változása zérus legyen. Mivel izoterm körülmények között a szabadentalpia megváltozását a térfogat nyomás szerinti integrálja adja meg:  $\Delta G_T = \int V_m dp$ , ezért célszerű az 5.1.3 ábrán látható  $p(V_m)$  izoterma,  $V_m(p)$  inverz függvényét megrajzolni. Ezt mutatjuk meg az 5.1.4 ábrán. Az egyensúly feltétele, hogy teljesüljön az alábbi egyenlőség.

$$\Delta G_T = \int_A^E V_m dp = \int_A^B V_m dp + \int_B^C V_m dp + \int_C^D V_m dp + \int_D^E V_m dp = 0 \quad (5.1.1)$$

Az integrál a görbe alatti területet jelöli. Az egyes rész integráloknak szemléletes jelentése van.



**5.1.4 ábra:** Reális gáz izotermájának inverze a kritikus hőmérséklet alatt.

Vegyük észre, hogy a  $T_1$ -el jelölt területet az alábbi integrálok különbsége adja meg:

$$T_1 = \int_B^C V_m dp - \int_B^A V_m dp \quad (5.1.2)$$

Hasonló módon a  $T_2$  terület:

$$T_2 = \int_E^D V_m dp - \int_C^D V_m dp \quad (5.1.3)$$

A két terület egyenlősége azt jelenti, hogy

$$T_1 = \int_B^C V_m dp - \int_B^A V_m dp = \int_E^D V_m dp - \int_C^D V_m dp = T_2 \quad (5.1.4)$$

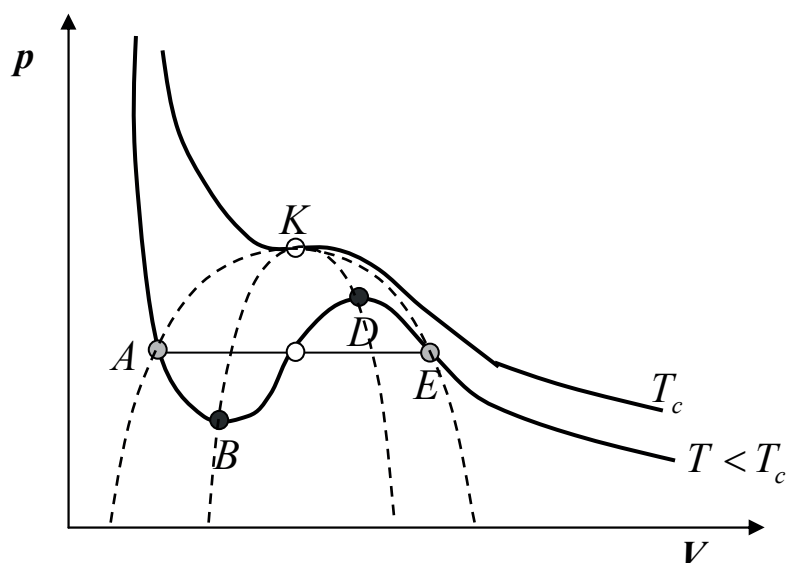
Ennek átrendezésével kapjuk, hogy

$$\int_A^B V_m dp + \int_B^C V_m dp + \int_C^D V_m dp + \int_D^E V_m dp = 0 \quad (5.1.5)$$

Ez az eredmény összhangban van a folyadék - gőz egyensúlyi állapotra vonatkozó (5.1.1)-es feltétellel.

A termodinamikai analízis alapján a kritikus hőmérséklet alatti izotermákon négy tartomány különíthető el. A 5.1.5 ábrán a  $AK$  görbeszakasztól balra a folyadék, az  $EK$

görbétől jobbra a gőz tartománya található. Az  $AKE$  ív alatti tartomány pedig a folyadék –gőz kétfázisú rendszeré. Az  $AKB$  és  $DKE$  szaggatott vonalakkal közrefogott terület a **metastabil** állapotokhoz tartozik. Ezek olyan nem egyensúlyi állapotok, amelyek ideiglenesen létezhetnek, de hosszabb idő múlva megszűnnek.

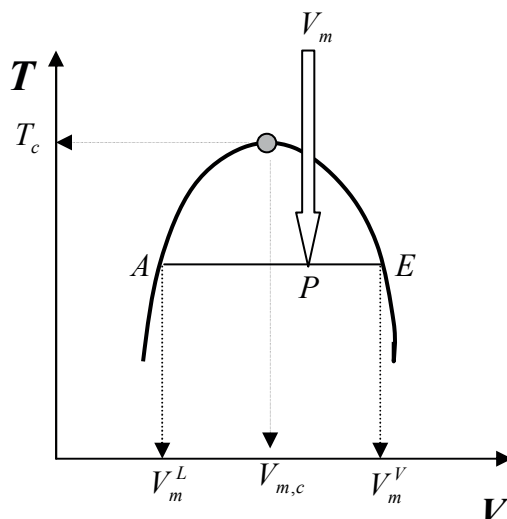


**5.1.5 ábra:** Folyadék, gőz és folyadék-gőz állapotok a kritikus hőmérséklet alatt .

Ha a  $T < T_c$  izotermán jobbról balra haladunk, akkor az  $E$  pont elérésekor az addig telítetlen gőz telítetté válik. Két lehetőség van. Ha a kondenzáció valamilyen ok miatt gátolt, akkor az izoterma  $ED$  jelű szakaszán haladunk tovább. A túltelített gőz egészen a  $D$  pontig létezhet. Ha a gőz a  $B$  pontnál, vagy az  $ED$  szakasz valamelyik pontjánál lecsapódik, akkor az  $EA$  egyenes szakaszra kerülünk rá. Ahogy ezen az egyenesen jobbról balra haladunk, a a gőz mennyisége a folyamatos kondenzáció miatt egyre fogy, a folyadék mennyisége pedig egyre növekszik. Az  $A$  pont elérésekor a gőzfázis teljesen eltűnik. Ezután a folyadékokra jellemző meredek izotermán haladunk tovább balra. Ha az izotermán fordított irányban haladunk, akkor az utat az  $A$  pont elérése után - a körülményektől függően - vagy az  $AB$  szakaszon, vagy pedig az  $AE$  egyenesen folytathatjuk tovább. Az  $E$  pontnál az összes folyadék gőzzé válik és az izotermán haladhatunk tovább.

Az  $ED$  és  $AB$  szakaszokon (a  $D$  illetve a  $B$  pont kivételével) teljesül a termodinamikai stabilitás (4.2.5)-ös feltétele, de nem teljesül a moláris szabadentalpiák egyenlőségére vonatkozó másik fontos feltétel. Ezek a metastabil állapotok csak ideiglenesen létezhetnek, már a legkisebb perturbáció előidézhetheti a fázisátalakulást. Metastabil állapotban van a túlhevített gőz, vagy a túlhűtött folyadék.

A gőz - folyadék fázisátmenetet jellemezhetjük a fázisdiagram segítségével is. Ez megadja azt, hogy adott hőmérsékleten milyen sűrűségű, vagy moláris térfogatú folyadék és gőz van egymással egyensúlyban. Az egyensúlyi fázisdiagram jelleggörbéje az 5.1.6 ábrán látható. A maximum típusú görbén kívül jobbra helyezkedik el a gőzfázis, balra pedig a folyadék fázis. A görbén belül a rendszer kétfázisú, folyadék és gőz van egymással egyensúlyban. A gőz egy része akkor csapódik le, amikor a hőmérséklet, vagy a sűrűség változtatásával olyan folyamatot indítunk el, amely során metszük a fázisdiagramot.



**5.1.6 ábra:** A folyadék-gőz fázisdiagramm

Ha  $T > T_c$  hőmérsékletű és  $V_m$  moláris térfogatú gáz hőmérsékletét fokozatosan csökkentjük a kritikus hőmérséklet alá, akkor az ábrán látható nyíl szerint a fázisdiagramon áthaladva, az eredetileg  $V_m$  térfogatú fluidum  $V_m^L$  moláris térfogatú folyadék- és  $V_m^V$  moláris térfogatú gőzfázisra válik szét. Ha a kezdeti  $V_m$  térfogat változtatása mellett (a nyilat jobbra vagy balra mozgatjuk), mindig ugyanarra a hőmérsékletre hűtjük le a rendszert, akkor  $V_m^L$  és  $V_m^V$  értéke nem változik meg, csak ezen két fázis aránya. Ezt az arányt az **emelőszabály** segítségével számíthatjuk ki. Jellemezzük a fázisok arányát az  $x_g$  gőzaránnyal, amely az egyes fázisok relatív mennyiségét jelöli. Legyen  $x_g$  a gőzfázisban lévő anyag móltörtje és  $(1 - x_g)$  a folyadék fázis móltörtje. A móltörtet az egykomponensű anyag teljes mennyiségére vonatkoztatjuk, és a fázisok megkülönböztetésére használjuk. A rendszer teljes térfogata a fázisok térfogatával az alábbi módon fejezhető ki:

$$V_m = x_g V_m^L + (1 - x_g) V_m^V \quad (5.1.6)$$

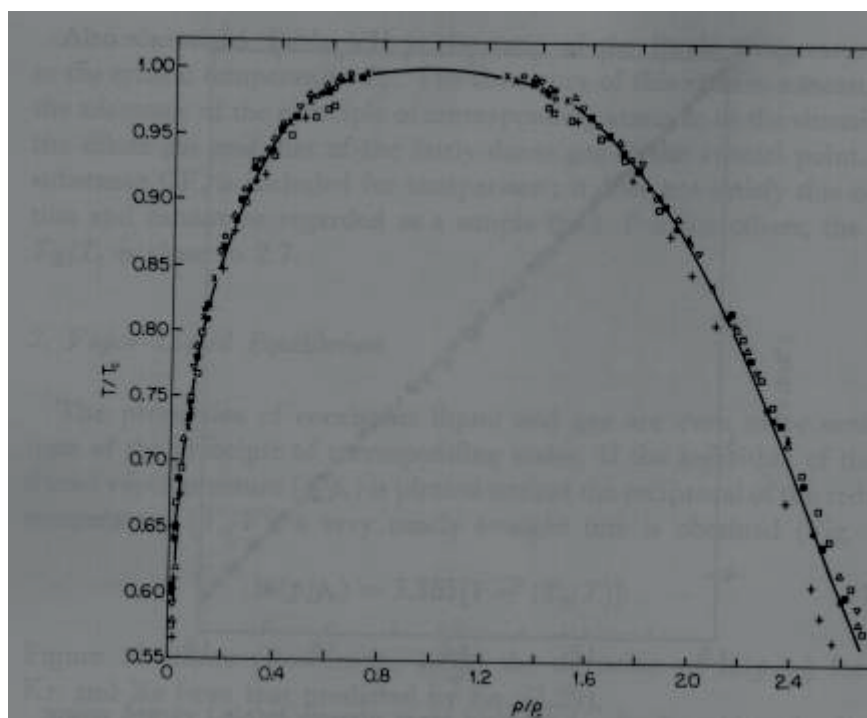
Fejezzük ki ebből az egyenletből az  $x_g$  gőzarányt.

$$x_g = \frac{V_m - V_m^L}{V_m^V - V_m^L} = \frac{AP}{AE} = \frac{AE - PE}{AE} \quad (5.1.7)$$

A két fázisban lévő anyagmennyiség arányát, a fázisdiagramot adott hőmérsékletnél metsző egyenes szakaszok hosszának ismeretében számíthatjuk ki.

Az egyensúlyhoz tartozó folyadék és gőz moláris térfogatok ugyanazon a  $p(V_m)$  izotermán vannak. Amennyiben feltételezzük, hogy ezek az izotermák leírhatók a van der Waals-féle állapotegyenlettel, akkor ebből következik, hogy a fázisdiagram megrajzolható a redukált mennyiségek segítségével is. A megfelelő állapotok tétele alapján ez azt jelenti, hogy a legkülönbözőbb anyagok folyadék-gőz fázisdiagramja a redukált állapotjelzőkkel

kifejezve egyazon görbére esik. Egy redukált állapotjelzőkkel megadott fázisdiagramot mutat az 5.1.7 ábra. Ennél a redukált moláris térfogat helyett a redukált sűrűséget használjuk.



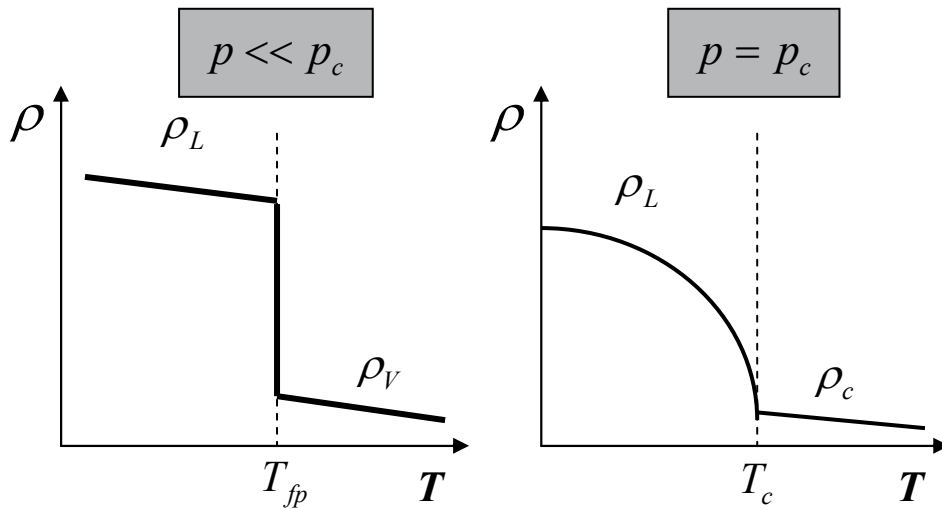
**5.1.7 ábra:** Különböző anyagok redukált sűrűségének és redukált hőmérsékletének kapcsolata. [5]

Az ábrán hasonló kémia szerkezetű anyagok redukált állapotjelzőkkel kifejezett fázisdiagramját mutatjuk. Ez a diagram alkalmas arra, hogy kritikus adatok birtokában folyadékok és gázok sűrűségére vonatkozó közelítő számításokat végezhesünk.



### 5.1.2 A kritikus állapot

A fázisátalakulásokat az (1.6.3) fejezetben leírtak alapján két nagy csoportra oszthatjuk. Az elsőrendű fázisátalakulásokat a látens hő felszabadulása, vagy elnyelése kíséri. Folyadékoknál ez az olvadás-, és a forráshőben mutatkozik meg. A másodrendű vagy folytonos fázisátalakulásoknál látens hő nem lép fel. A körülményektől függően ugyanazon rendszer mutathat első- és másodrendű átalakulást. A folyadék – gőz fázisátmenet általában elsőrendű, de jól meghatározott nyomáson és hőmérsékleten, (a kritikus pontban) másodrendűvé válik. Míg elsőrendű fázisátalakulásnál a sűrűségnek (a moláris térfogatnak) az átalakulási hőmérsékleten szakadása van, addig másodrendű fázisátalakulásnál a sűrűség folytonosan változik, ahogy azt az 5.1.8 ábra mutatja.



**5.1.8 ábra:** A folyadék sűrűségének változása elsőrendű (forrásnál) és másodrendű (kritikus pontnál) fázisátalakulásnál.

A kritikus hőmérséklet közelében a folyadékok más tulajdonságai is furcsa viselkedést mutatnak. Ez a sajátos viselkedés abban áll, hogy az átalakulási pont közelében a folyadék fizikai tulajdonságait jellemző mennyiségek a kritikus hőmérséklettől mért „távolság”  $|T - T_c|$ , vagy  $|p - p_c|$  függvényében jellegzetes szinguláris viselkedést mutatnak. A kritikus pontot megközelítve látszólag minden határon túl növekszenek, majd a kritikus pontot átlépve, és attól eltávolodva ezek a mennyiségek fokozatosan az új fázisnak megfelelő értékre állnak vissza. E kritikus pont körüli változások a  $|T - T_c|$ , vagy a  $|p - p_c|$  állapotváltozók egész vagy tört kitevőjű hatványával arányosak. A hatványkitevőket **kritikus exponenseknek** nevezzük. A következőkben a  $V_m$  moláris térfogatra, a  $\kappa_T$  izoterm kompresszibilitásra, a  $C_V$  fajhőre és a  $\xi$  koherenciahosszra vonatkozó példákat mutatjuk be:

$$V_m^V - V_m^L \propto (T_c - T)^\beta \quad (T < T_c) \quad (5.1.8)$$

$$V_m^V - V_m^L \propto (p_c - p)^{1/\delta} \quad (T < T_c) \quad (5.1.9)$$

$$\kappa_T \propto (T - T_c)^{-\gamma} \quad (T > T_c) \quad (5.1.10)$$

$$C_V \propto (T - T_c)^{-\alpha} \quad (T > T_c) \quad (5.1.11)$$

$$\xi \propto (T - T_c)^{-\nu} \quad (T > T_c) \quad (5.1.12)$$

Az  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  és  $\xi$  jelű kritikus exponensekről kiderült, hogy nagymértékben függetlenek az átalakulást szenvedő anyagi rendszer minőségétől. Ezek értéke meghatározható a van der Waals egyenlet segítségével, de a kísérleti eredmények azonban nincsenek összhangban ezekkel az értékekkel. Az 5.1 táblázatban mutatjuk be ezeket az eredményeket.

**5.1. Táblázat:** Kritikus exponensek a van der Waals egyenlet és a kísérletek alapján

<i>kritikus exponens</i>	<i>a vdW elmélet alapján</i>	<i>kísérletekből</i>
$\alpha$	<b>0</b>	<b>0,125</b>
$\beta$	<b>1/2</b>	<b>0,33</b>
$\gamma$	<b>1</b>	<b>1,23</b>
$\delta$	<b>3</b>	<b>5,2</b>
$\nu$	<b>1/2</b>	<b>0,63</b>

A kritikus pont körüli szinguláris viselkedésben meghatározó szerepet játszanak az óriási ingadozások. A 2.2.4.1 fejezetben összefüggést vezettünk le a részecskeszám fluktuációra. Ahogy azt a 2.2 Táblázat mutatja, ennek mértéke a  $V(p)$  izoterma meredekségétől függ:

$$\frac{\langle \Delta N^2 \rangle^{1/2}}{N} = -\frac{k_B T N}{V^2} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (5.1.13)$$

A kritikus pontban a  $p(V)$  izotermának vízszintes inflexiója van. Ebből következik, ha a hőmérséklettel a kritikus hőmérséklethez tartunk, akkor

$$T \rightarrow T_c \quad \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \rightarrow 0 \quad \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \rightarrow \infty \quad \frac{\langle \Delta N^2 \rangle^{1/2}}{N} \rightarrow \infty \quad (5.1.14)$$

a részecskeszám fluktuáció végtelen nagygyá válik. A molekulák fluktuációja itt azt jelenti, hogy igen sok molekula áll össze és képez nagy kiterjedésű halmazokat. Ezeknek a kiterjedését a **koherencia hossz**al jellemezhetjük. A kritikus hőmérséklet közelében a nagy kiterjedésű molekulahalmazok megjelenéséről szabad szemmel is meggyőződhetünk. A látható fény hullámhosszával összemérhető kiterjedésű folyadékcseppek a rendszer erős fényszórását, a **kritikus opaleszcenciáját** okozzák.

**A kritikus pont körüli viselkedés alapvető vonása az ingadozások rendkívüli mértékű térbeli kiterjedése.** Ingadozási jelenségek a kritikus ponttól távol is fellépnek. A tökéletes gázban sem állandó a sűrűség, hanem a rendszer teljes térfogatában szüntelen fluktuál. Míg a tökéletes gázban a sűrűség-ingadozások kiterjedése igen kicsi (lásd 2.2.4.1 fejezet 2.3 Táblázatát) és már viszonylag kis távolságoknál teljesen függetlenné válnak, a kritikus hőmérsékleten történő ingadozásoknak éppen az a fő jellegzetessége, hogy hosszú, a molekuláris távolságokat sok nagyságrenddel meghaladó távolságskálán korreláltak. A nagy távolságokra kiterjedő sűrűség-ingadozás a molekulák együttműködésének következménye. Ez a kooperatív jelleg a kritikus jelenségek egyik fő jellegzetessége. A kooperativitásért a molekulák közt ható vonzó kölcsönhatások a felelősek. Ezek a vonzó erők a kritikus hőmérsékletnél magasabb hőmérsékletű gázokban is megvannak, de a molekulák kinetikus energiája ezt a vonzást nem hagyja érvényesülni. A hőmérséklet csökkentésével azonban vonzó kölcsönhatások egyre nagyobb szerephez jutnak, a gáz molekulái kezdik „észrevenni” egymást, és a vonzó a kölcsönhatások már néhány molekulát hosszabb-rövidebb ideig összetartanak. A kritikus hőmérsékleten a molekulák kinetikus energiája már olyan mértékben lecsökken, hogy a vonzó kölcsönhatások képesek hosszú ideig megmaradó, nagy kiterjedésű molekulahalmazokat kialakítani. Ha egy adott pontban egy véletlen ingadozás például sűrűség-növekedést okoz, akkor ettől a ponttól igen nagy távolságra a sűrűség még mindig nagyobb lesz, mint az átlagos. A nagy kiterjedésű molekulahalmazok megjelenésének az a következménye, hogy valahol másutt, hasonló kiterjedésű tartományokban a sűrűség az átlagos érték alatt lesz. A makroszkopikus távolságskálán még homogén a gázfázis, félig makroszkopikus skálán azonban már inhomogénné válik és nagy kiterjedésű sűrűbb és ritkább tartományokra esik szét. Az átlagosnál sűrűbb tartományok már a gázfázisban megelőlegezik a kritikus hőmérséklet alatt kialakuló folyadék szerkezetét. A kritikus hőmérséklet alatt már csak a vonzó kölcsönhatások dominálnak és kialakul a folyadékfázis.

A kritikus állapot leírásának fő nehézsége abból fakad, hogy nagyszámú (idealizált esetben végtelenül sok), erősen csatolt szabadsági fok kooperációját kell leírni. Az erősen csatolt nagy szabadsági fokú problémák elméleti leírása rendkívül nehéz. Az analitikus számítási módszerekkel megoldható problémák egy-két szabadsági fokúak. Numerikus módszerek is csak viszonylag egyszerű modellek esetén alkalmazhatók.

A kritikus jelenségek modern elmélete nemcsak az exponensek pontos meghatározását teszi lehetővé, hanem összefüggést teremt az exponensek között. Két kritikus exponens ismeretében, az összes többi meghatározható. Az exponensek közti összefüggéseket **skálatörvényeknek** nevezzük. Az alábbiakban három skálatörvényt adunk meg:

$$\beta = \frac{2 - \alpha}{1 + \delta} \qquad \gamma = \beta(\delta - 1) \qquad \alpha + 2\beta + \gamma = 2 \qquad (5.1.15)$$

### 5.1.3 A szuperkritikus állapot

A kritikus hőmérséklet felett a gázok nem cseppfolyósíthatók. Ennek következtében sűrűségük jelentősen növelhető. A nagy sűrűségű gáz egyik különlegessége az, hogy a közönséges körülmények között kis oldhatóságú anyagokat nagymértékben tudja feloldani. Ily módon olyan nagy molekulájú szerves anyagok vihetők fluid fázisba, amelyek csak nagyon magas hőmérsékleten párolognának el. A szuperkritikus állapot az 5.11 ábra fázisdiagramján a  $T > T_c$  és a  $p > p_c$  tartományban található meg. Az 5.2 táblázat néhány anyag kritikus pontjának állapotjelzőit foglalja össze.

**5.2 Táblázat:** Néhány anyag kritikus pontjának adatai

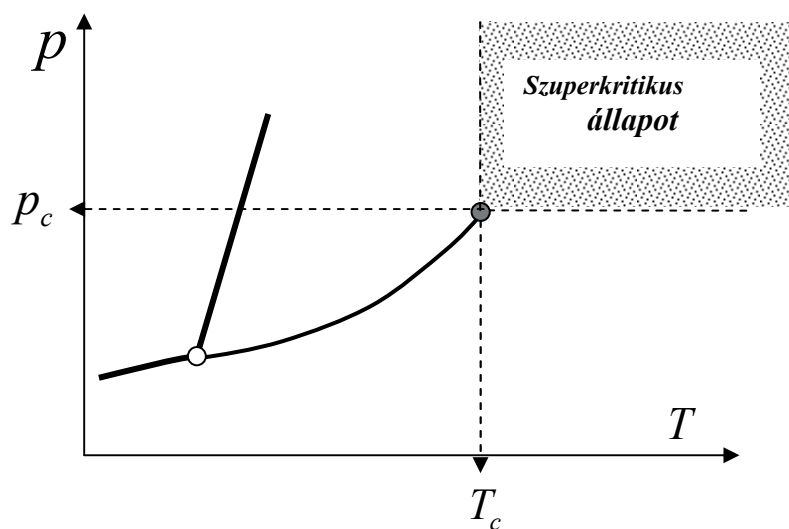
SCF	$T_c$ , °C	$p_c$ , Mpa	$\rho_c$ , kg m <sup>-3</sup>
SF <sub>6</sub>	45.5	3.77	735
N <sub>2</sub> O	36.4	7.25	452
H <sub>2</sub> O	373.9	22.06	322
NH <sub>3</sub>	132.3	11.35	235
CO <sub>2</sub>	30.9	7.37	468
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	32.2	4.88	203
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	96.6	4.25	217
Xe	16.5	5.84	1110

A szuperkritikus állapotban már nem beszélhetünk sem folyadék, sem pedig gáz tulajdonságokról, ezért ezt a kritikus ponton túli anyagrendszert gyakran **fluid** állapotnak nevezik. A fluid fázis előnyösen ötvözi a folyadék és gáz sajátosságait. Az 5.3 táblázatban hasonlítjuk össze gázok, folyadékok és a szuperkritikus állapotban lévő anyag sűrűségét, viszkozitását és más anyag fluid fázisában történő diffúziójának együtthatóját.

**5.3. Táblázat:** Néhány jellemző fizikai mennyiség összehasonlítása a gáz, folyadék és szuperkritikus állapotban.

Tulajdonság	Gáz	Szuperkritikus	Folyadék
Sűrűség [kg / m <sup>3</sup> ]	0,6 - 100	200 - 1000	600 -1600
Viszkozitás [mPa · s]	0,01 – 0,3	0,01 – 0,03	0,2 - 3
Diffúziós együttható [10 <sup>6</sup> m <sup>2</sup> / s]	10 -40	0,07	0,0002 – 0,002

A szuperkritikus állapotú anyag sűrűsége kisebb, mint a folyadéké. A folyási sajátosságokra jellemző viszkozitás értéke a gázokéhoz áll közelebb. Oldhatósági szempontjából a szuperkritikus fluid a folyadékokhoz hasonlítható. Az oldott anyag diffúziója a szuperkritikus állapotban jóval nagyobb, mint a folyadékoknál. Mindezek a tulajdonságok előnyösen használhatók ki az elválasztás-technikában, a **szuperkritikus extrakciónál**.



**5.1.9 ábra:** A szuperkritikus tartomány a fázisdiagramon

Az egyik fontos szuperkritikus állapotban használt gáz a széndioxid, amellyel rendszerint 40 – 60 °C hőmérsékleten és 2 – 300 bar nyomáson végzik az extrakciót. A szuperkritikus állapotban lévő széndioxidnak 40 °C-on és 270 bar nyomáson 0,905 g/ml a sűrűsége és az oldott anyag diffúziója közelítőleg 100-szor gyorsabb, mint folyadékokban.



***William Thomson (Lord Kelvin)(1824-1907) ír, skót fizikus***

*William Thomson, a későbbi Lord Kelvin, egy belfasti mérnök-tanár fiaként látta meg a napvilágot. Már egészen fiatal korában elsajátította a matematika legújabb eredményeit és 10 éves korában már a glasgowi egyetemre járt. 14 éves korában kezdte meg kémiai, csillagászati és természetfilozófiai tanulmányait. 15 évesen elnyeri a glasgowi egyetem aranyérmét. 1838-tól Lagrange, Laplace és Fourier hatására tanulmányozni kezdi a hő, elektromosság és mágnesesség jelenségeit. 1848-ban javasolja az abszolút hőmérséklet bevezetését, amelyet az angol kormánytól kapott “Baron Kelvin of Largs” címe alapján ma Kelvin skálának nevezünk. Thomson tudományos eredményeiről több mint 600 közleményben számolt be. Nevét számtalan új felfedezés, ezek közt a Joule-Thomson hatás őrzi.*

## 5.2 Folyadékok belső energiája

Folyadékok belső energiája - mint minden más anyag belső energiája - a molekulák kinetikus és kölcsönhatási energiájának összegéből tevődik össze. A kinetikus energia a részecskék számától, belső szabadsági fokától, valamint a hőmérséklettől függ. A kölcsönhatásokból származó energiát az egymástól  $r_{ij}$  távolságra lévő molekulák  $\varepsilon(r_{ij})$  párkölcsönhatási energiájának (3.1 fejezet) összegzésével közelíthetjük.

$$U = U_o + U_{kin} + U_{kölcs} = U_o + Nf_{sz} \frac{1}{2} k_B T + \sum_{i \leq j} \varepsilon(r_{ij}) \quad (5.2.1)$$

Ha a folyadék  $N$  számú molekulából áll, akkor minden egyes molekula  $N-1$  számú másik molekulával léphet kölcsönhatásba.  $N$  molekula párkölcsönhatásainak a teljes száma  $N(N-1)/2$ . Ilyen egyszerűen csak szabályos geometriánál számolhatnánk. A folyadékok szerkezetére azonban nem ez a jellemző. Vizsgáljuk meg egyetlen molekula környezetét. Rögzítsük a koordináta rendszerünk zérus pontját egy kiszemelt molekula tömegközéppontjához. A kölcsönhatási energia meghatározásához először azt kell tudnunk, hogy az adott molekulától  $r$  távolságra hány másik molekulát találunk. Ezt párkorrelációs függvény segítségével kaphatjuk meg, ugyanis a  $g(r)$  párkorrelációs függvény azt fejezi ki, hogy egy kiszemelt molekulától  $r$  távolságra lévő helyen milyen mértékben tér el az egységnyi térfogatra jutó részecske szám az átlagostól. Ha a  $V$  térfogatú folyadék  $N$  darab molekulát tartalmaz, akkor az átlagos molekulásűrűség  $N/V$ . A párkorrelációs függvény definíciója szerint az  $r$  helyen az  $n(r)$  lokális molekulásűrűség:  $n(r) = g(r) \cdot N/V$ .

A rögzített molekulától  $r$  távolságra lévő többi molekula egy  $4r^2\pi dr$  térfogatú gömbhéjban található meg. E gömbhéjban lévő molekulák számát megkapjuk, ha ezt a térfogatot megszorozzuk az  $n(r)$  lokális sűrűséggel  $N(r) = g(r) \cdot N/V \cdot 4r^2\pi dr$ . Mivel minden egyes molekulapárhoz  $\varepsilon(r)$  nagyságú kölcsönhatási energia tartozik, a rögzített molekulánk és a tőle  $r$  távolságra lévő többi molekula

$$\frac{1}{2} \cdot N(r) \varepsilon(r) = \frac{1}{2} \cdot \varepsilon(r) g(r) \cdot N/V \cdot 4r^2\pi \cdot dr \quad (5.2.2)$$

nagyságú kölcsönhatási energiával járul hozzá a belső energiához. (a 2-es osztó azért kell, hogy nehogyminden párkölcsönhatást kétszer számoljunk.) A teljes kölcsönhatási energiát az összes  $r$  távolsághoz tartozó energia összegzésével kaphatjuk meg. A kiválasztott molekulánk többi molekulával való kölcsönhatásának energia járuléka:

$$U_{1,kölcs} = \frac{N}{2V} \int_0^\infty \varepsilon(r) g(r) \cdot 4r^2\pi dr \quad (5.2.3)$$

A fenti integrál egyetlenegy molekula összes többi molekulával való kölcsönhatásának energiáját adja meg. A teljes kölcsönhatási energiához ezt még meg kell szorozni a többi,  $N-1$  számú molekula párkölcsönhatási energiájával.

$$U_{kölcs} = \frac{2\pi N(N-1)}{V} \int_0^\infty \varepsilon(r) g(r) \cdot r^2 dr \cong \frac{2\pi N^2}{V} \int_0^\infty \varepsilon(r) g(r) \cdot r^2 dr \quad (5.2.4)$$

A folyadék belső energiája tehát:

$$U = U_o + Nf_{sz} \frac{1}{2} k_B T + \frac{2\pi N^2}{V} \int_0^\infty \varepsilon(r) g(r) \cdot r^2 dr \quad (5.2.5)$$

A belső energia számértékének a meghatározásához a párkorrelációs függvény és párkölcsönhatási energia szorzatát kell integrálni. Az elméleti számításokat megnehezíti az a tény, hogy a párkorrelációs függvény alakja nagymértékben függ az  $U(r)$  függvény típusától, amit nem ismerünk.

A belső energiából meghatározható az állandó térfogathoz tartozó hőkapacitás:

$$C_V = Nf_{sz} \frac{1}{2} k_B + \frac{2\pi N^2}{V} \int_0^\infty \varepsilon(r) \cdot \left( \frac{\partial g(r, T)}{\partial T} \right) \cdot r^2 dr \quad (5.2.6)$$

vagy a kinetikus gázelmélet alapján a nyomás:

$$p = \frac{N}{V} k_B T - \frac{2\pi}{3} \left( \frac{N}{V} \right)^2 \cdot \int_0^\infty g(r) \cdot \left( \frac{\partial \varepsilon(r)}{\partial r} \right) \cdot r^3 dr \quad (5.2.7)$$

Folyadékok belső energiáját a belső nyomás segítségével is meghatározhatjuk.

$$U_m = U_o + Nf_{sz} \frac{1}{2} k_B T + \int_{V_m^L}^{V_m^V} p_b dV_m \quad (5.2.8)$$

Ha alkalmazzuk a van der Waals féle állapotegyenletet folyadékokra, akkor a moláris belső energiára – (4.2.50)-hez hasonlóan – kapjuk, hogy

$$U_m = U_o + \frac{f_{sz}}{2} RT - \frac{a}{V_m^L} \quad (5.2.9)$$

A fenti összefüggésből látszik, hogy a **folyadék belső energiája**, a kisebb moláris térfogat miatt, **mindig kisebb, mint az ugyanolyan állapotú gáz halmazállapotú anyagé**. Ez az eredmény összhangban van az 1.2 fejezetben elmondottakkal, miszerint a molekuláris kölcsönhatások energia járuléka negatív. A folyadék és az ugyanolyan állapotú gőze közti energia különbséget a **kohéziós energia** fejezi ki. Ezt a mennyiséget gyakran **belső párolgáshő**nek is nevezik. Mivel a folyadék és a gőz állapot közti energia különbségért csak az intermolekuláris kölcsönhatások a felelősek, ezért a **kohéziós energiát** a belső nyomás térfogat szerinti integráljából számíthatjuk ki:

$$U_{kohézió} = \int_{V_m^L}^{V_m^V} p_b dV_m \quad (5.2.10)$$



Mivel a kohéziós energia a belső energiának azzal a részével kapcsolatos, ami a folyadék molekuláit összetartja, vagy más szavakkal, azzal az energiával, ami ahhoz kell, hogy a részecskéket az összetartó erőket szétbontsa, ezért értéke pozitív.

$$U_{\text{kohézió}} = \int_{V_m^L}^{V_m^V} p_b dV_m = a \left[ \frac{1}{V_m^L} - \frac{1}{V_m^V} \right] \quad (5.2.11)$$

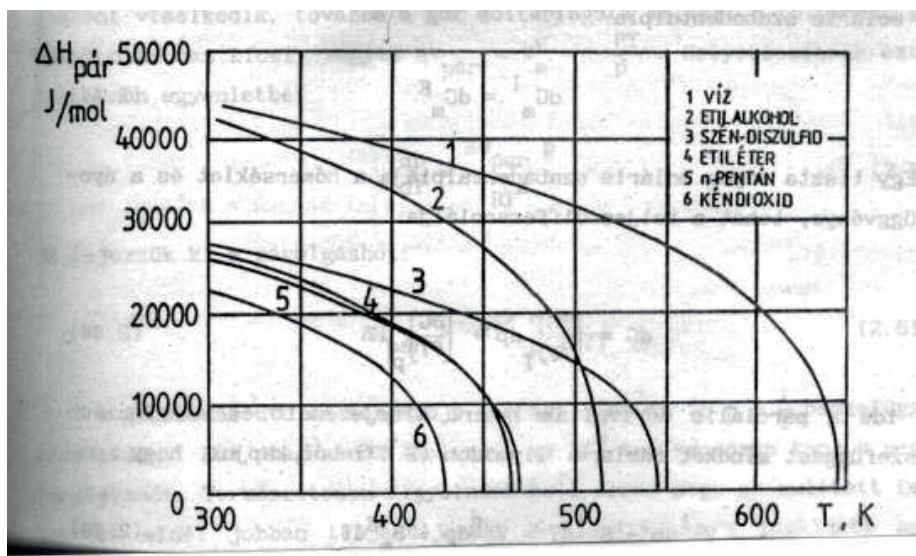
ahol  $V_m^L$  és  $V_m^V$  a folyadék illetve a gáz moláris térfogatát jelöli. A fenti összefüggésből látszik, hogy minél erősebb a molekulák közötti vonzás (minél nagyobb  $a$  értéke), és minél nagyobb a moláris térfogatok különbsége, annál nagyobb a kohéziós energia. A belső párolgáshő nem azonos azzal a hőmennyiséggel, amit állandó nyomáson mérünk. Ez utóbbit, amit **összes párolgáshő**nek neveznek, úgy kapjuk meg, ha hozzáadjuk a kohéziós energiához a külső nyomás ellen végzett mechanikai munkát. Ha a gőzt tökéletes gáznak tekintjük, akkor a mechanikai munka éppen  $RT$  és a teljes moláris párolgáshő, ami a moláris párolgási entalpia:

$$\Delta_p H_m = U_{\text{kohézió}} + RT \quad (5.2.12)$$

ahol a  $\Delta$  melletti  $p$  index a párolgási folyamatra utal.

### 5.2.1 A párolgás

Párolgás során a gőzfázisba kerülő molekulák a kinetikus energiájukat a kölcsönhatási energiájuk terhére növelik meg, ezért a párolgás endoterm folyamat. Ennek egyik legszembevetőbb megnyilvánulása, hogy adiabatikus körülmények között, a párolgó folyadék lehűl. Izoterm esetben párolgás közben az állandó hőmérséklet fenntartásához hőt kell a rendszerrel közölnünk. Az anyag 1 móljára vonatkoztatott entalpiaváltozást, amely a tiszta folyadék 1 bar nyomáson történő elpárolgásához szükséges, **párolgási standardentalpiának** nevezzük. A párolgási standardentalpia standard forrásponton megegyezik a **moláris párolgáshővel**. Ennek értéke egyébként nagymértékben függ a hőmérséklettől. Mivel magasabb hőmérsékleten sokkal több molekula rendelkezik a kohéziós energiánál nagyobb energiával, ezért a **párolgáshő a hőmérséklet növelésével csökken**. Miután a folyadék fázis és a gőzfázis közötti különbség a kritikus pontnál tűnik el, ebből következik, hogy a párolgáshő is a kritikus hőmérsékleten válik zérussá. A párolgáshő hőmérséklettől való függését a folyadék- és gőzfázis hőkapacitásának hőmérsékletfüggéséből határozhatjuk meg. A tapasztalatok szerint a kritikus hőmérséklettől távol, a normális forráspont alatt a párolgáshő gyenge hőmérsékletfüggést mutat. A forrási hőmérséklet felett a kritikus hőmérséklet közelében ez a függés jelentőse válik. Az 5.2.1 ábra mutatja néhány folyadék moláris párolgáshőjének hőmérséklettől való függését.



5.2.1 ábra: Néhány folyadék moláris párolgáshője a hőmérséklet függvényében

A moláris párolgáshő a gőz és a folyadék moláris entalpiájának a különbsége:

$$\Delta_p H_m = H_m^V - H_m^L \quad (5.2.13)$$

Ha a hőmérsékletet megváltoztatjuk, akkor ezzel együtt a folyadék gőznyomása is megváltozik. A párolgáshő hőmérséklettől való függésében tehát megjelenik a nyomástól való függés is. A moláris párolgáshő megváltozására írhatjuk, hogy

$$d(\Delta_p H_m) = \left( \frac{\partial \Delta_p H_m}{\partial T} \right) dT + \left( \frac{\partial \Delta_p H_m}{\partial p} \right) dp \quad (5.2.14)$$

Az entalpiára vonatkozó ismereteink alapján a fenti egyenletet átalakíthatjuk.

$$\frac{\partial(\Delta_p H_m)}{\partial T} = C_{p,m}^V - C_{p,m}^L + \left[ \beta^V \left( \frac{\partial H_m^V}{\partial p} \right)_T - \beta^L \left( \frac{\partial H_m^L}{\partial p} \right)_T \right] \quad (5.2.15)$$

ahol felhasználtuk az (5.5)-ös egyenlettel definiált feszülési együtthatót is. A moláris párolgáshő hőmérséklettől való függését a hőkapacitások, a feszülési együtthatók, valamint a Joule-Thomson koefficiensek segítségével határozhatjuk meg. Ez utóbbiakkal (a 4.2.67)-es összefüggés szerint) az entalpia nyomás szerinti deriváltjai fejezhetők ki. A fenti egyenletnek sajnos nincs általános megoldása. Az esetek nagy többségében a párolgáshő hőmérséklettől való függését az (5.2.3)-as egyenlet jobb oldalán álló hőkapacitás különbség határozza meg. Mivel a folyadék hőkapacitása mindig nagyobb a gázénál, ezért a hőkapacitások különbsége negatív. Ebből következik, hogy a párolgáshő csökken a hőmérséklet emelésével. A kísérleti tapasztalatok szerint a kritikus hőmérsékletnél jóval alacsonyabb hőmérsékleteken jó közelítésnek bizonyul az alábbi lineáris függés:

$$\Delta_p H_m(T) = \Delta_p H_m(T = T_{fp}) - a_H T \quad (5.2.16)$$

ahol  $a_H$  pozitív állandó.

Az 5.2.1-es ábra szerint is a  $T \ll T_{kr}$  hőmérséklet tartományban a párolgáshő közel lineárisan csökken a hőmérséklet növelésével.

Érdekes szabályszerűség figyelhető meg a forráspontokhoz tartozó moláris párolgáshőknél. A forrásponton mért moláris párolgási entalpia és forráspont hányadosa, ami a **standard moláris párolgási entrópiának** felel meg, közelítőleg állandó:

$$\Delta_p S_m(T = T_{fp}) = \frac{\Delta_p H_m(T = T_{fp})}{T_{fp}} \approx 88 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (5.2.17)$$

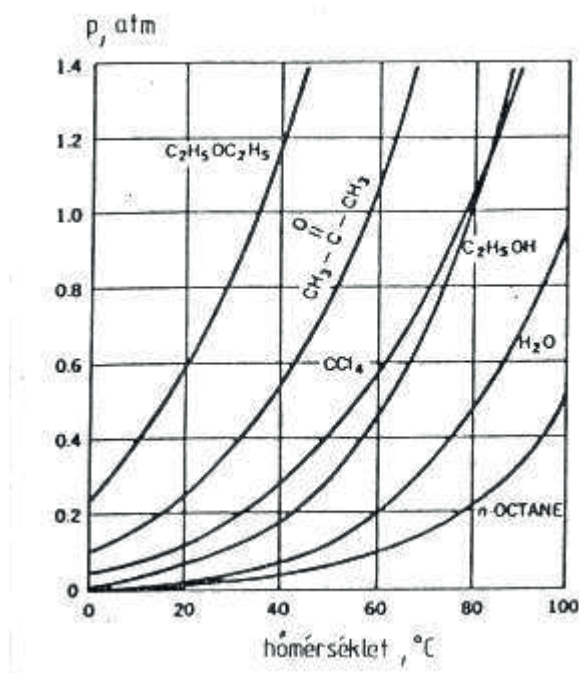
Ez a szabály, amelyet **Trouton-szabálynak** neveznek, a H-hidat nem tartalmazó folyadékok nagy többségére alkalmazható. Ettől azonban jelentős mértékben térnek el azok a folyadékok, amelyek hajlamosak az asszociációra, mint pl. a víz, vagy az alkoholok. Az entrópia rendezetlenséggel kapcsolatos jelentése alapján, a Trouton szabályból levonhatjuk az a következtetést, hogy a forrásponton történő folyadék  $\rightarrow$  gőz átmenet során, a legkülönbözőbb folyadékok halmazszerkezetének a megváltozása közel azonos mértékű.

A moláris párolgáshő forráspont feletti  $T^* > T_{fp}$  hőmérséklet-függését gyakran jellemzik az empirikus **Watson** egyenlettel:

$$\Delta_p H_m(T^* > T_{fp}) = \Delta_p H_m(T < T_{fp}) \cdot \left[ \frac{\left( 1 - \frac{T^*}{T_c} \right)}{\left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)} \right]^{0,38} \quad (5.2.18)$$

ahol  $\Delta_p H_m(T < T_{fp})$  a forrási hőmérséklet alatti moláris párolgáshőt jelöli. Eszerint a kritikus hőmérséklet környezetében a párolgáshő igen meredeken tart zérushoz, ahogy azt az 5.2.1 ábra is mutatja.

A párolgás következménye a folyadék fázis felett kialakuló gőztér. Ha a párolgás zárt rendszerben vákuumban történik, akkor a gőztérbe jutott molekulák mennyiségét ezek nyomásával, az un. **tenzió**val, vagy **gőznyomással** jellemezhetjük. Egykomponensű folyadék gőznyomása kizárólag a hőmérséklettől függ. Az 5.2.2 ábra mutatja néhány folyadék gőznyomásának hőmérséklettől való függését.



**5.2.2 ábra:** Néhány folyadék gőznyomásának függése a hőmérséklettől.

A tenzió hőmérséklettől való függését a következő fejezetben tárgyaljuk részletesen.

## 5.2.2 A gőznyomás függése a hőmérséklettől

Vizsgáljuk meg azt az esetet, amelynél a folyadék feletti gőztér csak az elpárolgó molekulákból áll. Ekkor a folyadékra ható nyomás a tenzióval egyezik meg. A gőznyomás függését a hőmérséklettől a termodinamikai egyensúly feltételének segítségével határozhatjuk meg. Egyensúlyban ugyanis a gőz- és a folyadék fázis moláris szabad-entalpiájának meg kell egyeznie. Hőmérsékletváltozás hatására a moláris szabadentalpiák megváltoznak. Az (1.6.39)-es azonosság csak úgy maradhat érvényben, ha mind a folyadék, mind pedig a gőz moláris szabadentalpiája azonos mértékben változik.

$$dG_m^L(T, p) = dG_m^V(T, p) \quad (5.2.19)$$

Az 1.4.4. fejezetben leírtak alapján a szabadentalpiák megváltozásra írhatjuk, hogy

$$dG_m^L(T, p) = V_m^L dp - S_m^L dT = V_m^V dp - S_m^V dT = dG_m^V(T, p) \quad (5.2.20)$$

Rendezzük át a fenti egyenletet:

$$(V_m^V - V_m^L) dp = (S_m^V - S_m^L) dT \quad (5.2.21)$$

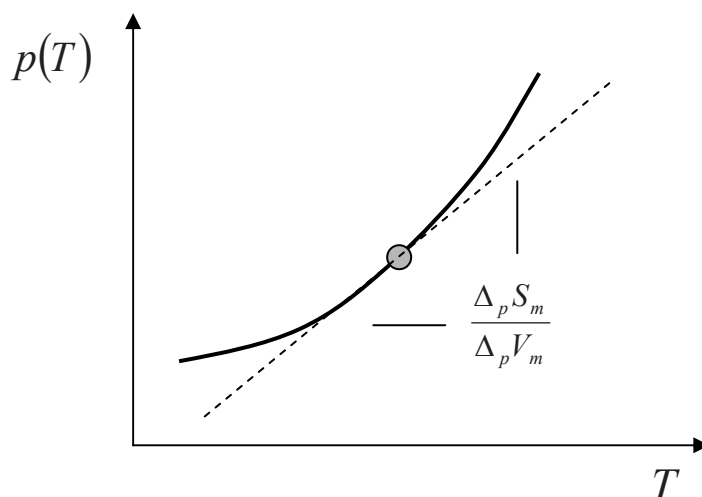
A fenti egyenletből látszik, hogy a gőznyomásváltozásért a párolgással együtt járó  $\Delta_p V_m = V_m^V - V_m^L > 0$  nagyságú térfogatváltozás, valamint a  $\Delta_p S_m = S_m^V - S_m^L > 0$  nagyságú entrópia változás hányadosa a felelős. Mivel mindkét mennyiség pozitív, ebből következik, hogy a gőznyomás csak növekedhet a hőmérséklet emelésekor.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_p S_m}{\Delta_p V_m} > 0 \quad (5.2.22)$$

Ezt az alapvető termodinamikai egyenletet első levezetője tiszteletére **Clapeyron-egyenletnek** nevezik. A folyadék és a gőz sűrűségének ismeretében meghatározható  $\Delta_p V_m$  értéke. A tenziógörbe meredekségéből  $\Delta_p V_m$  ismeretében a moláris párolgási entrópia meghatározható.

A tenzió hőmérséklettől való függését az (5.2.10)-es egyenlet integrálásával kaphatjuk meg. Az integrálást megnehezíti, hogy mind az entrópia változás, mind pedig a móltérfogat változás nagysága függ a hőmérséklettől. A függés jellegének megállapítása céljából kis nyomások tartományában az alábbi közelítéseket tehetjük:

- a) a gőz moláris térfogata sokkal nagyobb, mint a folyadéké ( $V_m^L \ll V_m^V$ ), ezért írhatjuk, hogy  $\Delta_p V_m \cong V_m^V$ .
- b) a folyadékfázis fölötti gőztér nyomása kicsi, ezért a tökéletes gázokra vonatkozó törvény alapján írhatjuk, hogy  $\Delta_p V_m \cong V_m^V = RT / p$



**5.2.3 ábra:** A tenziógörbe

Termodinamikai egyensúlyban a folyadék és a gőzfázis moláris szabadentalpiája megegyezik,  $\Delta_p G_m = \Delta_p H_m - T\Delta_p S_m = 0$ , ebből következik, hogy a moláris entrópiaváltozást kifejezhetjük a moláris entalpiaváltozással:

$$\Delta_p S_m = \frac{\Delta_p H_m}{T} \quad (5.2.23)$$

Mindezek figyelembevételével a gőznyomás hőmérsékletfüggésére az alábbi differenciálegyenletet kapjuk:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_p S_m}{\Delta_p V_m} = \frac{\Delta_p H_m}{RT^2} \cdot p \quad \Longrightarrow \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_p H_m}{RT^2} \quad (5.2.24)$$

Ennek integrálja, azzal a közelítéssel, hogy a párolgási entalpiaváltozás független hőmérséklettől és a nyomástól adja a **Clausius-Clapeyron egyenletet**:

$$\ln p(T) = -\frac{\Delta_p H_m}{RT} + konst. \quad (5.2.25)$$

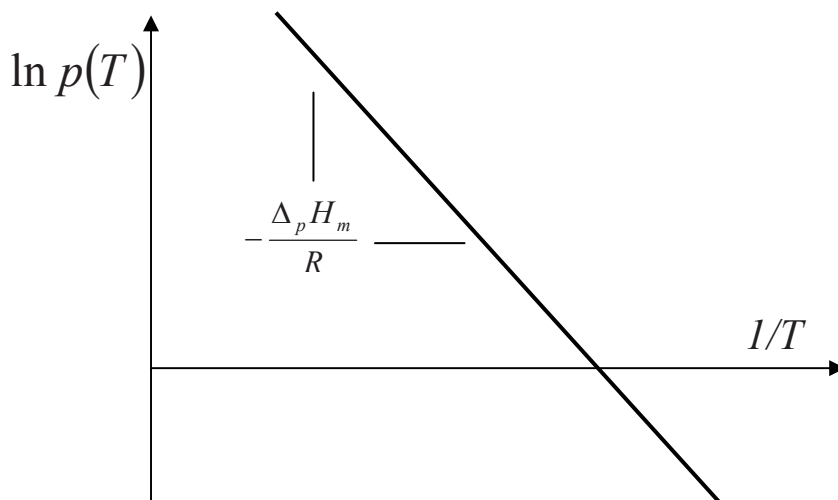
A konstans értékét meghatározhatjuk a standard állapot figyelembe vételével. A standard forrásponton ugyanis  $p(T_{fp}) = p^0$  ( $\ln p^0 = 0$ ), ebből következik, hogy

$$konst. = \frac{\Delta_p H_m^0}{RT_{fp}} = \frac{\Delta_p S_m^0}{R} \quad (5.2.26)$$

ahol  $\Delta_p H_m^0$  és  $\Delta_p S_m^0$  a standard moláris párolgási entalpiát, valamint a standard moláris párolgási entrópiát jelöli.

Az (5.2.24)-es összefüggésből kiolvasható, hogy minél nagyobb a moláris párolgáshő, annál meredekebben változik a gőznyomás a hőmérséklettel. Ezt kihasználva - a Clausius-Clapeyron egyenlet alapján - gőznyomásmérésekből meghatározhatjuk a moláris párolgáshő

értékét. Gyakran alkalmazott módszer, hogy nem túl széles hőmérséklet tartományban mért gőznyomások logaritmusát a hőmérséklet reciproka függvényében ábrázolják. Egy ilyen ábrázolást mutat az 5.2.4 ábra. A mérési adatok olyan egyenesre esnek, amelynek meredekségéből a moláris párolgási entalpia meghatározható.



**5.2.4 ábra:** A moláris párolgáshő meghatározása a Clausius-Clapeyron egyenlet alapján

Az (5.2.13)-as tenzió egyenlet pontosságát javíthatjuk, ha figyelembe vesszük a párolgáshő hőmérséklettől való függését, valamint a gőz nemideális viselkedését. Ilyen módon a valóságos tenzió szinte tetszőleges pontossággal megközelíthető. Gyakran használt közelítő egyenlet az **Antoine** egyenletet:

$$\ln p_{\sigma} = -\frac{A}{T+C} + B \quad (5.2.27)$$

Ebben  $A$ ,  $B$  és  $C$  anyagi minőségtől függő állandók..

Az (5.2.17)-es Trouton szabály alkalmazásával hasonlítsuk össze a  $T$  hőmérsékletű folyadék gőznyomását, a standard forrásponthoz tartozó gőznyomással ( $p^0 = 1\text{bar}$ ). Ekkor az (5.2.25)-ös egyenlet alapján eredményül kapjuk, hogy:

$$\ln \frac{p(T)}{p^0} = \frac{\Delta_p H_m}{R} \left( \frac{1}{T_{fp}} - \frac{1}{T} \right) \approx \frac{\Delta_p H_m}{RT_{fp}} \cdot \left( 1 - \frac{T_{fp}}{T} \right) = 10,6 \cdot \left( 1 - \frac{T_{fp}}{T} \right) \quad (5.2.28)$$

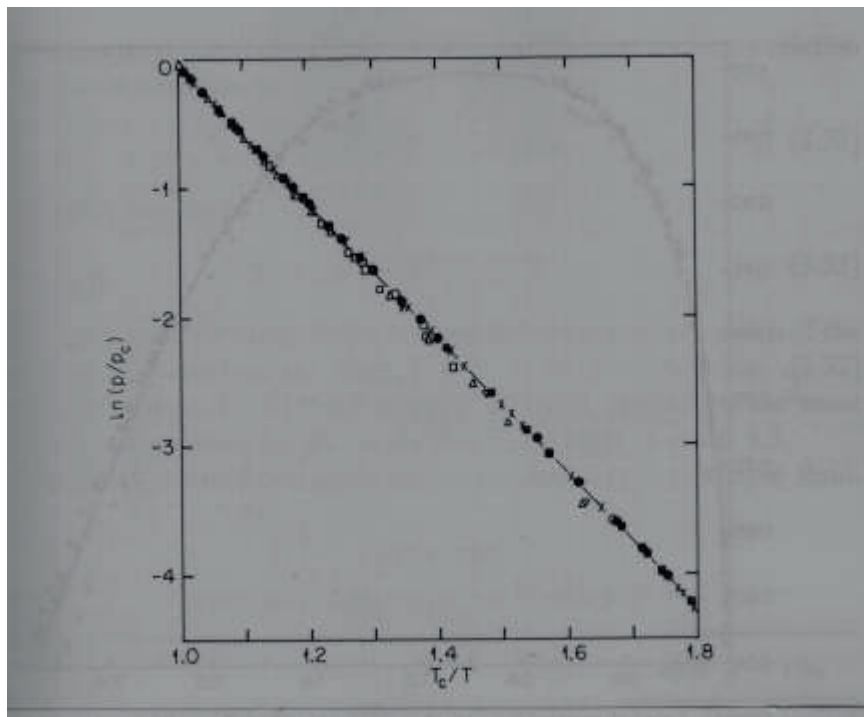
A fenti – közelítő számításokra alkalmas - egyenlet nem tartalmaz más anyagi minőségre jellemző mennyiséget, mint a folyadék forráspontját. Ez durván azt is jelenti, hogy folyadékok gőznyomása a hőmérséklet és forrási hőmérséklet hányadosától függ. Az empirikus **Guldberg-Guy szabály** szerint a forráspont megközelítőleg kétharmada a kritikus hőmérsékletnek

$$T_{fp} \approx \frac{2}{3} T_c \quad (5.2.29)$$

Összehasonlíthatjuk a  $T$  hőmérsékletéhez tartozó gőznyomást a kritikus hőmérsékletéhez tartozó gőznyomással is. Használjuk ki a Trouton és Guldberg-Guy szabályokat. Eredményül kapjuk:

$$\ln \frac{p(T_{fp})}{p_c} = \frac{\Delta_p H_m}{R} \left( \frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_{fp}} \right) \approx 7 \cdot \left( 1 - \frac{T_c}{T_{fp}} \right) \quad (5.2.30)$$

A fenti összefüggés azt jelenti, hogy hasonló szerkezetű folyadékok redukált gőznyomása csak a kritikus hőmérséklettől függ. Ezt mutatja az (5.2.5)-ös ábra.



**5.2.5 ábra:** Különböző folyadékok redukált gőznyomásának függése a redukált hőmérséklettől. Az egyenes meredeksége 5,3, ami kisebb annál, ami az (5.2.30)-as egyenlet alapján várható.



### 5.2.3 A gőznyomás függése a többletnyomástól

A folyadék feletti gőztér nyomását iners gáz bevezetésével megnövelhetjük. Ekkor a gőztér tenziója megváltozik. A teljes  $p$  nyomás a folyadék gőze  $p_g$  parciális nyomásának és az iners gáz  $p_{iners}$  nyomásának az összegéből áll:

$$p = p_g + p_{iners} \quad (5.2.31)$$

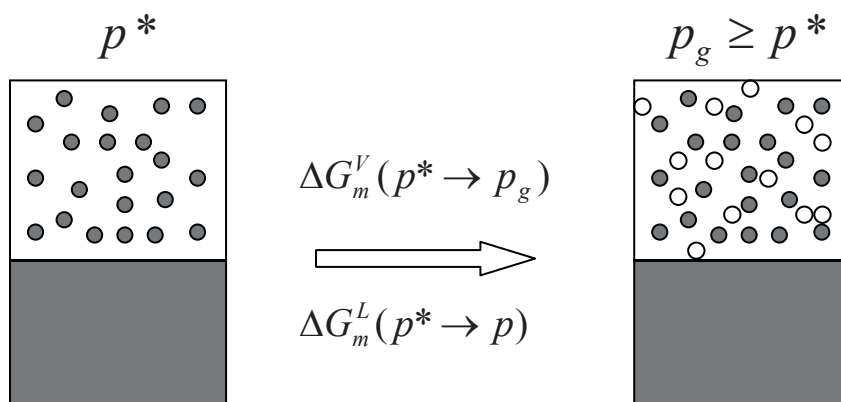
A  $\Delta p$  többletnyomás alatt lévő folyadék gőznyomását a moláris szabadentalpiák egyenlőségére vonatkozó egyensúlyi feltételből határozhatjuk meg.

$$G_m^L(T, p) = G_m^V(T, p_g) \quad (5.2.32)$$

Ez az egyensúly csak úgy állhat fenn, ha az iners gáz hatására azonos módon változik meg, mind a folyadék, mind pedig a gőztér moláris szabadentalpiája, azaz teljesül az alábbi feltétel:

$$\Delta G_m^L(p^* \rightarrow p) = \Delta G_m^V(p^* \rightarrow p_g) \quad (5.2.33)$$

ahol  $p^*$  -al az egy komponensből álló gőztér tenzióját jelöljük.



**5.2.6 ábra:** A tenzió befolyásolása iners gázzal. Az ábrán az üres körök az iners gáz molekuláit jelölik.

Ha a folyadék moláris térfogatának kismértékű változását elhanyagoljuk, akkor az (5.2.33)-as egyenlet bal oldala - az (1.4.43)-as összefüggés szerint - egyenlő a moláris térfogat és a nyomáskülönbség szorzatával.

$$\Delta G_m^L(p^* \rightarrow p) = \int_{p^*}^p \left( \frac{\partial G_m^L}{\partial p} \right)_T dp \cong \int_{p^*}^p V_m^L dp = V_m^L \cdot \Delta p \quad (5.2.34)$$

Ha feltételezzük, hogy a gőz tökéletes gázként viselkedik, akkor az szabadentalpia nyomástól való függése alapján (1.4.49), írhatjuk, hogy

$$\Delta G_m^V(p^* \rightarrow p_g) = RT \ln \frac{p_g}{p^*} \quad (5.2.35)$$

A fenti két egyenlet összevetéséből következik, hogy

$$RT \ln \frac{p_g}{p^*} = V_m^L \Delta p \quad (5.2.36)$$

Ebből kifejezhetjük a folyadék gőznyomásának függését a külső nyomástól:

$$p_g = p^* \cdot \exp \left[ \frac{V_m^L \Delta p}{RT} \right] \quad (5.2.37)$$

A fenti egyenletből kiolvasható, hogy a többlet nyomás hatására a folyadék gőznyomása növekszik. Ezt a hatást a szakirodalomban **Poynting effektus**nak nevezik. Az (5.2.37)-es egyenlet azt is mutatja, hogy ez a növekedés nem túl jelentős. Ha például a víz nyomását 10 bar-ral megnöveljük, akkor a gőznyomás-változás nagyságát meghatározó kitevő értéke jóval kisebb, mint egy:  $V_m^L \Delta p_{ext} / RT \ll 1$ . Ezért a fenti egyenlet helyett írhatjuk, hogy

$$p_g = p^* \cdot \exp \left[ \frac{V_m^L \Delta p}{RT} \right] \approx p^* \left( 1 + \frac{V_m^L \Delta p}{RT} \right) \quad (5.2.38)$$

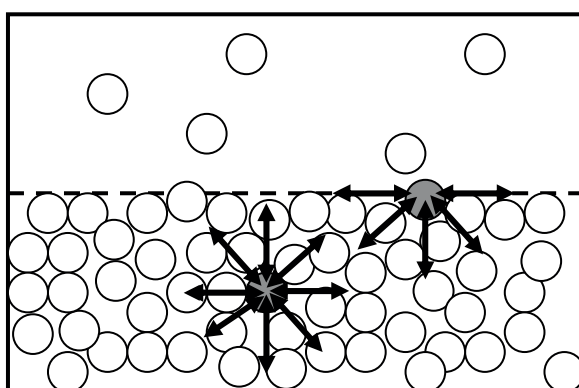
Ebből pedig az következik, hogy

$$\frac{p_g - p^*}{p^*} \approx \frac{V_m^L \Delta p}{RT} \quad (5.2.39)$$

A változás igen kicsi, víz esetében a 10 bar külső nyomásnövekedés mindössze 0,73 %-os relatív gőznyomás növekedést idéz elő.

### 5.3 A felületi feszültség

A folyadékfelszínen lévő molekulák más környezetben vannak, mint a folyadék belsejében lévő. Ez utóbbiakra minden irányból egyenlő nagyságú erők hatnak, ezért az eredő erő zérus. Más a helyzet a felületen lévő molekulákkal. Ezek egyik oldalán a kissűrűségű gőztérben kevés szomszédos molekula, míg a másik oldalon, a folyadék fázisban, jóval több molekula található. Következésképpen a felületi molekulákra a szomszédos molekulák kölcsönhatása aszimmetrikusan hat. Mivel az intermolekuláris kölcsönhatások ebben a távolságtartományban vonzásként nyilvánulnak meg, ebből következik, hogy a felületen lévő molekulákra a folyadék belseje felé irányuló erők hatnak.



**5.3.1 ábra:** Molekuláris kölcsönhatások a folyadék felszínén és a tömbfázisban

Ezen erők következménye, hogy a folyadékok a lehetőségekhez képest a legkisebb felszínhez tartozó alakot veszik fel. Mivel az azonos térfogatú testek közül a gömbnek a felülete a legkisebb, ezért a folyadékcseppek, ha nem hat rájuk a nehézségi erő, gömbalakot vesznek fel. Hasonló ok miatt gömb alakúak a gázbuborékok is folyadékokban. A felületi részecskék közvetlen környezetét képező „molekuláris burok” aszimmetriája befolyásolja a felület alakját. Ez a hatása azonban csak akkor jelentős, ha nem hat a gravitáció, például az űrben, vagy ha ennek erőssége nem nagyobb, mint a molekuláris kölcsönhatásoké. Mivel a gravitáció hatása a tömeggel egyenes arányban nő, a felületen- és a tömbfázisban lévő molekulák aránya pedig a tömeg növekedésével csökken, ezért jelentősen görbült felületeket földi körülmények között csak kis tömegű folyadékok cseppjeinél, vagy vékony kapillárisokban figyelhetünk meg. Makroszkopikus felületeknél (pl. lavór víznél) a nedvesedéstől görbületfüggő folyadékfelszín kiterjedése igen kicsi.

Új felület létrehozásakor mindig le kell győzni a molekuláris kölcsönhatások felszín csökkentő ellenállását, tehát energiát kell befektetni ezen erők hatása ellen. Ezen energia nagysága arányos az új felület nagyságával. Az arányossági tényezőt **felületi feszültség**nek nevezzük. Ha állandó hőmérsékletű és nyomású környezetben hozunk létre új felületet, akkor az ehhez szüksége energiát a szabadentalpiából származtathatjuk. A felületi feszültséget tehát definiálhatjuk, mint izoterm - izobár körülmények között egységnyi új felület létrehozásához szükséges munkát. Ez utóbbi azonban nem más, mint a szabadentalpia megváltozása. Ha  $A_s$  nagyságú új felületet hozunk létre izoterm-izobár körülmények között, akkor a  $\gamma$  felületi feszültség :

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A_s} \right)_{T,p} \quad (5.3.1)$$

Más lehetőségünk is van. Létrehozhatunk új felületet úgy is, hogy közben nem a nyomást, hanem a folyadék térfogatát tarjuk állandó értéken. Ekkor a felületi feszültség definíciójába az állandó térfogattal kapcsolatos energiacsere, a szabadenergia kerül:

$$\gamma = \left( \frac{\partial A}{\partial A_s} \right)_{T,V} \quad (5.3.2)$$

Ha olyan izobár folyamatot vizsgálunk, amelynél nincs térfogatváltozás, akkor az 1.4.51-es összefüggés alapján belátható, hogy szabadentalpia helyett használhatjuk a szabadenergiát, és a fenti két felületi feszültség definíció ekvivalens. Más kifejezéseket is használhatunk. Ha például az entrópia állandóságát tudnánk biztosítani, akkor a felületi feszültséget a fundamentális egyenlet alapján a belső energia deriváltjaként adhatnánk meg. Nyilvánvaló, hogy a mindennapi gyakorlatban az izoterm-izobár, vagy az izoterm-izochor feltételeknek megfelelő felületi feszültség definíció használata célszerű.

Új felület létrehozásához, munka formájában, energiát kell befektetni. Ehhez a munkához pedig erőre van szükség. Ezért gyakran kapcsolják össze a felületi feszültséget az erővel. Az 1.2.2.1-es fejezetben kifejeztük az új felület létrehozásához szükséges munkát a felületi feszültséggel (lásd 1.2.32-es egyenlet).

$$dW_{fel} = 2\gamma dx = f dx = \gamma dA_s = dG_{T,p} \quad (5.3.3)$$

A fenti egyenlethől kiolvasható, hogy  $f dx = \gamma dA_s$  ami azt jelenti, hogy  $\gamma = f dx / dA_s$ . Az 1.2.8-as ábrán bemutatott kísérleti elrendezésből következik, hogy  $dx / dA_s$  derivált annak az  $l$  hosszúságú vonalnak a reciprokát jelenti, amelyre az erő hat. Mindezek alapján megfogalmazhatjuk a felületi feszültséget úgy is, mint a folyadékfelszín egységnyi vonalára, a felszínben erre a vonalra merőlegesen ható erő:  $\gamma = f dx / dA_s = f / l$ . Ne tévesszen meg bennünket az, hogy míg a felületi feszültség a felszínben hat, addig az ezt létrehozó molekuláris kölcsönhatások erőjáruléka a folyadék belseje felé irányulnak.

A felületi feszültség energiával- és erővel történő megfogalmazása miatt egyaránt használatos a felületi feszültség energia/felület (leggyakrabban  $mJ/m^2$ ), vagy erő/hossz (leggyakrabban  $mN/m$ ), dimenziója.

A felületi feszültsége jól tükrözi a molekuláris kölcsönhatások erősségét. Szobahőmérsékleten az apoláris benzol felületi feszültsége  $29,0 mJ/m^2$ , a poláris vízé  $72,8 mJ/m^2$ , a fémes higanyé pedig  $500 mJ/m^2$ . Minél erősebbek a molekulákat összetartó vonzó kölcsönhatások, a párolgáshőhöz hasonlóan, annál nagyobb a felületi feszültség.

Nemcsak a folyadék-gőz (L/V) határreteghez, hanem más határfelülethez is hozzárendelhető a felületi feszültség. Ezért a továbbiakban felső indexekkel jelezzük azt, hogy milyen fázisok közti határfelületi feszültségéről lesz szó. A  $\gamma^{LV}$  folyadék-gőz felületi feszültség mellett, még beszélhetünk a  $\gamma^{SV}$  szilárd-gőz és  $\gamma^{SL}$  szilárd-folyadék felületi feszültségről. Háromfázisú rendszerben ezek a mennyiségek nem függetlenek egymástól.

### 5.3.1 A felületi feszültségből származó többletnyomás

A folyadékfelszínen lévő molekulák környezete jelentős mértékben tér el a folyadék belsejében lévőkétől. Ebből következik, hogy a felületet jellemző termodinamikai mennyiségek sem azonosak. A felület moláris szabadenergiája, vagy moláris szabadentalpiája például nagyobb, mint a tömbfázisbeli érték. Ezt a növekményt a  $\gamma^{LV} dA_s$  tag fejezi ki.

Az 1.4.3. és 1.4.4. fejezetek alapján a felületi kölcsönhatásokat is magában foglaló szabadenergia differenciális formája:

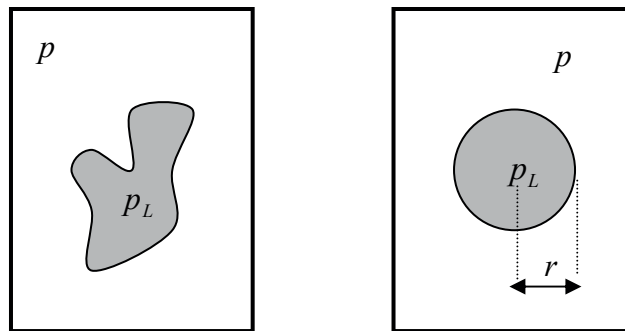
$$dA = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^K \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,A_s,n_j} dn_i + \gamma^{LV} dA_s \quad (5.3.4)$$

A szabadentalpiáé pedig:

$$dG = -SdT - Vdp + \sum_{i=1}^K \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,A_s,n_j} dn_i + \gamma^{LV} dA_s \quad (5.3.5)$$

Tiszta (egykomponensű) folyadékoknál, az anyagmennyiség állandóságát biztosítva a fenti két összefüggést egyszerűbb alakban is írhatjuk. Izoterm-izobár esetben:  $dG_{T,p} = \gamma^{LV} dA_s$ , izobár-izochor esetben pedig:  $dA_{T,V} = \gamma^{LV} dA_s$ .

A továbbiakban vizsgáljuk meg azt a felületi kölcsönhatást, amely kisméretű folyadékcseppek alakját határozza meg. Ebben az esetben a gravitációtól eltekinthetünk. Tekintsünk egy olyan állandó hőmérsékletű termodinamikai rendszert, amelyben egyetlen,  $\gamma^{LV}$  felületi feszültségű,  $V^L$  térfogatú folyadékcsepp van  $p$  nyomású,  $V^V$  térfogatú gőztérben. Biztosítsuk a teljes térfogat állandóságát:  $V^L + V^V = V$ . A felületi kölcsönhatások miatt a folyadék belsejében a  $p_L$  nyomás nem egyezik meg a gőztér  $p$  nyomásával ( $p_L \neq p$ ). Határozzuk meg e két nyomás különbségét a  $\Delta p = p_L - p$  többletnyomást.



**5.3.2 ábra:** Azonos térfogatú folyadék csepp két formában.

A folyadékcsepp alakjával együtt változik a felület nagysága és így az ezzel kapcsolatos energiatöbblet is. Az állandó térfogatú izoterm rendszer termodinamikai tulajdonságait a szabadenergia függvény írja le. A teljes rendszer alakváltozással kapcsolatos

szabadenergia változása két részből áll: változik a csepp  $A_{cs}$  szabadenergiája és a környezet (gőz)  $A_k$  szabadenergiája. A teljes szabadenergia változás e két hatás összege:

$$dA = dA_{cs} + dA_k \quad (5.3.6)$$

A folyadékcsepp szabadenergiájának megváltozása a (5.3.4)-es egyenlet szerint állandó anyagmennyiség és hőmérséklet mellett:

$$dA_{cs} = -p_L dV^L + \gamma^{LV} dA_s \quad (5.3.7)$$

ahol  $dA_s$  a csepp alakjának megváltozással kapcsolatos felületváltozást jelenti. A gőztér szabadenergiájának megváltozása:

$$dA_k = -p dV^V \quad (5.3.8)$$

Mivel a teljes rendszer térfogata állandó, ezért amennyivel csökken a folyadék térfogata, annnyival nagyobb lesz a gőzfázis térfogata:  $dV^V = -dV^L$ . A rendszer szabadenergiájának megváltozása tehát:

$$dA = -(p_L - p) dV^L + \gamma^{LV} dA_s \quad (5.3.9)$$

Tudjuk, hogy a legkisebb felület, és így a legkisebb szabadenergia is a gömb alakú csepphez tartozik. Fejezzük ki a gömb alakú csepp térfogatának és felszínének megváltozását az  $r$  sugár megváltozásával. Ekkor  $dV^L = 4r^2\pi \cdot dr$  és  $dA_s = 8r\pi \cdot dr$ . Ezek után a rendszer szabadenergiáját kifejezhetjük a csepp sugarával:

$$dA = -(p_L - p)4r^2\pi \cdot dr + \gamma 8r\pi \cdot dr = [8r\pi - (p_L - p)4r^2\pi]dr \quad (5.3.10)$$

Egysúlyban a szabadenergiának minimuma van, azaz teljesülni kell az alábbi két feltételnek:

$$\frac{dA}{dr} = 8r\pi - (p_L - p)4r^2\pi = 0 \quad \frac{d^2A}{dr^2} > 0 \quad (5.3.11)$$

A fenti egyenlet megoldása:

$$\Delta p = p_L - p = \frac{2\gamma}{r} > 0 \quad (5.3.12)$$

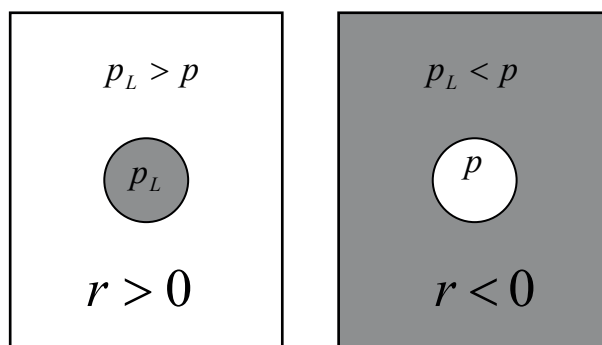
Ebből kiolvasható, hogy **a folyadékcseppben a nyomás mindig nagyobb, mint azon kívül**. Ez a többletnyomás, amit **kapilláris<sup>1</sup> nyomásnak** is neveznek, annál nagyobb, minél nagyobb a felületi feszültség, és minél kisebb a folyadékcsepp sugara. Az is kiolvasható az (5.3.12)-es összefüggésből, hogy nyomástöbblet csak görbült folyadékfelszíneknél lép fel. Sík folyadék felszínnél ( $r \rightarrow \infty$ ), nincs többletnyomás.

---

<sup>1</sup> A kapillaritás, avagy hajszálcsővesség, a latin capellus szóból ered.

Az eddigiek során folyadékcseppekkel foglalkoztunk. Ezek az eredmények azonban alkalmazhatók folyadékban lévő buborékokra is. Mindössze a görbület jellegét kell figyelembe venni a sugár előjelével. Domború felületeknél a görbületi sugár pozitív, ( $r > 0$ ), míg homorú felületeknél negatív ( $r < 0$ ).

Az (5.3.12)-es egyenletből következik, hogy mind folyadékcseppekben ( $p_L > p$  és  $r > 0$ ), mind gázbuborékokban ( $p_L < p$  és  $r < 0$ ), a belső nyomás különbözik a külsőtől. A görbülettel kapcsolatos kapilláris nyomást akkor is megjelenik, ha nem szabályos gömb alakú folyadékcseppekről, vagy gázbuborékokról van szó. Tetszőleges kiterjedésű és geometriájú görbült felületeknél a kapilláris nyomás hatására mindig számítani kell.



**5.3.3 ábra:** Azonos térfogatú folyadékcsepp és gázbuborék.

Az (5.3.12)-es egyenletet **Laplace egyenletnek** nevezik a szakirodalomban<sup>2</sup>. Ennek általánosított formája két tetszőleges  $r_1$  és  $r_2$  fő görbületi sugárral jellemezhető folyadékfelszín esetében a következő:

$$\Delta p = p_L - p = \gamma^{LV} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (5.3.13)$$

Vegyük észre, hogy ez az általánosított összefüggés gömbfelszínnél ( $r_1 = r_2$ ) visszaadja az 5.3.12-es egyenletet.

A görbület két oldalán megmutatkozó nyomáskülönbséggel kapcsolatos az is, hogy megváltozik a folyadék felszínén a tenzió. Erről a következő fejezetben lesz szó.

<sup>2</sup> Pierre Simon Laplace (1749-1827) francia matematikus és csillagász. Napóleon uralkodása alatt belügyminiszter volt.

### 5.3.2 Görbült felületek gőznyomása: a Kelvin egyenlet

Görbült folyadékfelszín gőznyomása eltér a sík folyadékfelszín tenziójától. Vizsgáljunk egy olyan izoterm rendszert, amelyben  $V_m^L$  moláris térfogatú folyadék két különböző formában tart egyensúlyt saját gőzével. Egyszer, mint sík felületű folyadék, majd pedig mint gömb alakú csepp. A sík folyadék felszín feletti gőznyomást jelöljük  $p_\infty$ -el, ami megegyezik a telítési gőznyomással. A görbült folyadékfelszínhez tartozó gőznyomás legyen  $p(r)$ . Termodinamikai egyensúlyban a folyadékfázis és a gőzfázis moláris szabadentalpiája megegyezik. A sík folyadékfelszínhez tartozó egyensúlyi feltétel:

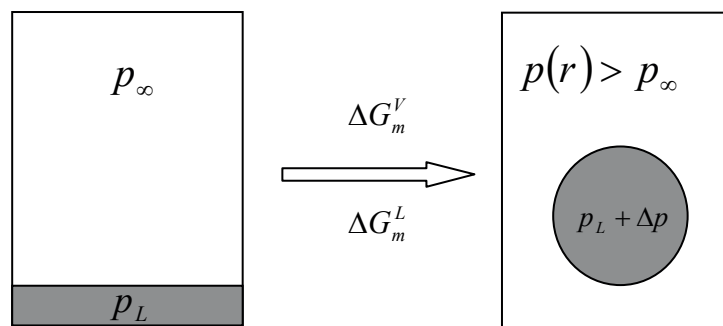
$$G_m^L(T, p_L) = G_m^V(T, p_\infty) \quad (5.3.14)$$

A folyadékcseppnél a fenti egyensúlyi feltétel a kapilláris nyomás miatt módosul:

$$G_m^L(T, p_L + \Delta p) = G_m^V(T, p(r)) \quad (5.3.15)$$

Ha a sík felszínből cseppen készítünk, akkor az egyik egyensúlyi állapotból úgy juthatunk el a másikba, ha a közben a folyadék moláris szabadentalpiája éppen annyit változik, mint a gőz moláris szabadentalpiája. Ennek feltételét a fenti két egyenlet összevonásából kapjuk:

$$\Delta G_m^L[p_L \rightarrow (p_L + \Delta p)] = \Delta G_m^V[p_\infty \rightarrow p(r)] \quad (5.3.16)$$



**9.4 ábra:** Azonos térfogatú folyadék sík és görbült felszíne.

A folyadék szabadentalpiájának megváltozásáért a görbülettel kapcsolatos többletnyomás felelős. A  $\Delta p = 2\gamma/r$  nagyságú nyomásváltozás hatására a moláris szabadentalpia megváltozása:

$$\Delta G_m^L[p_L \rightarrow p_L + \Delta p] = \int_{p_L}^{p_L + \Delta p} V_m^L dp = V_m^L \cdot \Delta p = \frac{2\gamma^{LV} V_m^L}{r} \quad (5.3.17)$$



Az integrálás során a folyadék moláris térfogatát függetlennek tekintettük a nyomástól, ami a folyadék inkompresszibilitása miatt megengedhető. A  $\Delta G_m^V[p_\infty \rightarrow p(r)]$  változás meghatározásához használjuk fel az (1.4.48)-as összefüggést:

$$\Delta G_m^V[p_\infty \rightarrow p(r)] = RT \ln \frac{p(r)}{p_\infty} \quad (5.3.18)$$

A fenti két egyenlet összevetéséből megkapjuk a görbült felület tenzióját:

$$\ln \frac{p(r)}{p_\infty} = \frac{2\gamma^{LV} V_m^L}{rRT} \quad (5.3.19)$$

A fenti egyenletet **Kelvin-egyenletnek** nevezik, amely a görbületi sugár függvényében adja meg egy  $r$  sugarú csepp egyensúlyi gőznyomását a sík felületű folyadék tenziójához képest. . A 9.5 ábra mutatja a tenzió görbulettől való függését csepp és buborék esetén.

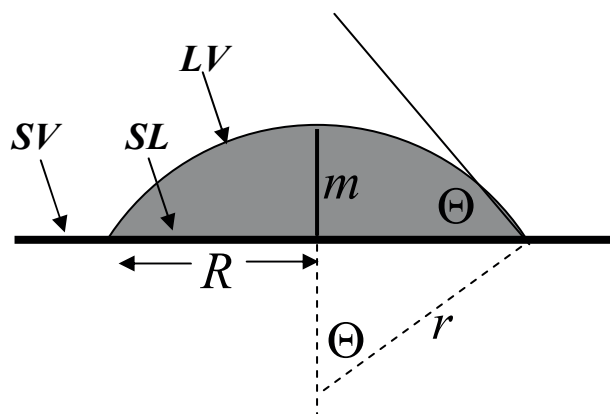
A Kelvin egyenletből kiolvasható, hogy a domború felületű folyadékcsepp ( $r > 0$ ) tenziója nagyobb, mint a sík felületé. Minél kisebb a folyadékcsepp sugara, és minél nagyobb a felületi feszültsége, annál nagyobb az egyensúlyi gőznyomása a sík felszínhez képest. Ennek könnyen észrevehető következménye az, hogy zárt térben, ha sík folyadék felszín közelében kis cseppeket hozunk létre, akkor a gőztérrel érintkező falról ezek a cseppek fokozatosan eltűnnek. Először a legkisebb cseppek desztillálnak át a sík felületű folyadékba. Ez az **izoterm desztilláció** addig tart, amíg a különálló cseppek teljesen el nem tűnnek.

Ha a Kelvin-egyenletbe negatív görbületi sugarat ( $r < 0$ ) helyettesítünk be, akkor a homorú felületek gőznyomásához jutunk, amely mindig kisebb, mint a sík felületé. Ennek a jelenségnek nagy szerepe van akkor, amikor pórusos, lyukacsos testeket akarunk kiszárítani. Ha a folyadék a testet jól nedvesíti, akkor a pórusokban homorú folyadékfelületek alakulnak ki. Ezekben a sík felszínnél kisebb gőznyomás a felelős azért, hogy a lyukacsos testek igen nehezen száríthatók ki. A pórusokban lévő folyadék - kisebb gőznyomása miatt - még nem forr akkor, amikor a sík felszín tenziója eléri a külső nyomást. A pórusokban lévő folyadék eltávolításához a normális forráspontnál magasabb hőmérséklet szükséges.

### 5.3.3 A nedvesedés

Vizsgáljunk meg azt az esetet, amikor folyadékcseppot helyezünk egy szilárd anyag sík felszínére. Gyakran tapasztaljuk, hogy a folyadékcsepp nem terül szét egyenletesen a felszínen, hanem a  $\Theta$  **peremszöggel** jellemezhető gömbsüveg alakzatot vesz fel. Ennek a szögnek az értékét a nedvesedési viszonyok határozzák meg (a gravitáció kismértékű torzító hatásától most is eltekintünk). Minél kisebb a peremszög, annál jobb a nedvesítés. A tiszta frissen savazott üvegen a víz teljesen szétterül, így a peremszög  $\Theta = 0^\circ$ . Higanynál más a helyzet, a peremszög  $140^\circ$ .

Az egyensúlyi peremszög értékét meghatározhatjuk a három fázisból álló rendszer szabadenergiájának szélsőértékét (minimumát) keresve.



5.3.5 ábra: Folyadékcsepp sík szilárd felszínen

Az 5.3.5 ábrán látható gömbsüveg alakú folyadékcseppot jellemezhetjük a

$$A_s = 2rm\pi + R^2\pi \quad (5.3.20)$$

nagyságú felszínnel, ahol  $m$  a gömbsüveg magassága,  $R$  a szilárd felszínnel érintkező kör sugara és  $r$  a süveghez tartozó gömb sugara. A teljes felületből  $2rm\pi$  a folyadék-gőz határfelület, míg  $R^2\pi$  a szilárd fázissal érintkező folyadék felület. A folyadék térfogata:

$$V = \frac{m^2}{3}\pi(3r - m) \quad (5.3.21)$$

A  $\Theta$  peremszög bonyolult módon függ a gömbsüveg felszínétől, illetve térfogatától, de egyszerűen kifejezhető az  $r$  és  $m$  mennyiségek segítségével. Használjuk ki a merőleges szárú szögek azonosságára vonatkozó tételt, és írhatjuk, hogy

$$\cos \Theta = \frac{r - m}{r} \quad (5.3.22)$$

A nedvesedés során megszűnik az  $R^2\pi$  nagyságú szilárd-gőz határfelület, de ugyanakkor keletkezik ugyanekkora nagyságú szilárd-folyadék határfelület. Az ezzel kapcsolatos szabadenergia változás:  $R^2\pi \cdot (\gamma^{S,L} - \gamma^{S,V})$ . A folyadékhoz még  $2r\pi m \cdot \gamma^{L,V}$  nagyságú folyadék-gőz határfelületi szabadenergia is tartozik, ezért a folyadékcsepp  $A_d$  szabadenergiájának megváltozása:

$$\Delta A_d = 2r\pi m \cdot \gamma^{L,V} + R^2\pi \cdot (\gamma^{S,L} - \gamma^{S,V}) \quad (5.3.23)$$

A cseppgeometriával kapcsolatos változók számát azáltal csökkenthetjük, hogy a szaggatott oldalakkal jelölt derékszögű háromszögre (lásd 9.5 ábra) a Pythagorasz tétel segítségével összekapcsoljuk a geometriai változókat:

$$(r - m)^2 + R^2 = r^2 \quad (5.3.24)$$

Ha figyelembe vesszük a térfogat állandóságát, akkor megadhatjuk a gömb sugara és a gömbsüveg magassága közti kapcsolatot. Fejezzük ki (5.3.21)-ből  $r$ -et:

$$r = \frac{V}{m^2\pi} + \frac{m}{3} \quad (5.3.25)$$

A fenti két egyenlet felhasználásával az (5.3.23)-as szabadenergiát már csak egyetlen geometriai változóval, a gömbsüveg  $m$  magasságával fejezhetjük ki:

$$\Delta A_d = 2\pi \cdot \left( \frac{V}{m\pi} + \frac{m^2}{3} \right) \gamma^{L,V} + 2\pi (\gamma^{S,L} - \gamma^{S,V}) \cdot \left( \frac{V}{m\pi} + \frac{m^2}{3} - \frac{m^2}{2} \right) \quad (5.3.26)$$

A termodinamikai egyensúlyt a szabadenergia minimuma jelenti. Ennek feltétele

$$\left( \frac{\partial \Delta A_d}{\partial m} \right)_{T,V} = 0 \quad \left( \frac{\partial^2 \Delta A_d}{\partial m^2} \right)_{T,V} > 0 \quad (5.3.27)$$

A szabadenergia  $m$  szerinti deriválása után megkapjuk az egyensúly feltételét:

$$(m - r) \cdot \gamma^{L,V} = r \cdot (\gamma^{S,L} - \gamma^{S,V}) \quad (5.3.28)$$

Az (5.3.22)-es és a fenti egyenletek összevetéséből következik a nedvesedési egyensúly feltétele:

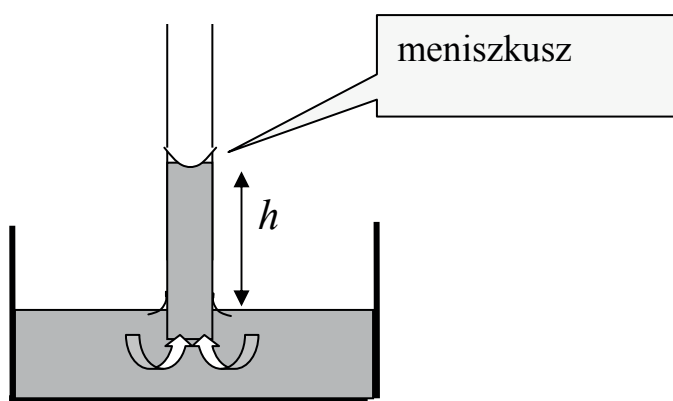
$$\gamma^{SV} = \gamma^{LV} \cos \Theta + \gamma^{SL} \quad (5.3.29)$$

Ezt az egyenletet **Young–egyenletnek** nevezik a szakirodalomban<sup>1</sup>. Megjegyezzük, hogy amennyiben a felületi feszültséget erőnek tekintjük, akkor a Young-egyenlet az erők összegzéséből azonnal következik.

<sup>1</sup> Thomas Young (1773-1829) polihisztor angol természettudós. Jelentős eredményeket ért el a fényinterferencia és a látás értelmezésében. Eredményesen foglalkozott a hangtannal, az égi mechanikával, valamint a nedvesedés jelenségével.

### 5.3.4 Kapilláris jelenségek

Ha kis belső átmérőjű üvegcsövet (kapillárist) folyadékba merítünk, akkor azt tapasztaljuk, hogy a folyadék szintje, a **meniszkusz** nem lesz azonos magasságban a sík folyadék felszínével. Ha a folyadék nedvesíti a csövet, mint pl. a víz az üveget, akkor a folyadék felemelkedik a kapillárisban. Ellenkező esetben, mint pl. a higanynál, a meniszkusz a sík felszín alá kerül. A kapilláris emelkedés, vagy süllyedés jelensége mellett még az is megfigyelhető, hogy a meniszkusz e két esetben eltérő módon görbül. Kapilláris emelkedésnél a meniszkusz felülről nézve homorú, míg süllyedésnél ugyancsak felülről nézve domború lesz.



**5.3.6 ábra:** Kapilláris emelkedés jól nedvesítő folyadék esetén

A továbbiakban a kapilláris emelkedést vizsgáljuk meg. A termodinamikai leírásnál két hatást veszünk figyelembe. Egyrészt a folyadék emelkedésével a kapillárisban lévő folyadék helyzeti energiája megnő, másrészt az emelkedés miatt egy hengerpalástnyi területen megváltozik a felületi szabadenergia, mivel a szilárd/gáz határfelületet szilárd/folyadék határfelület váltja fel.

Tételezzük fel, hogy az  $r$  sugarú kapillárisban a meniszkusz mélypontja a folyadékfelszíntől  $h$  magasságban van. Osszuk fel a  $h$  magasságú folyadék oszlopot  $dh$  vastagságú és  $dm$  tömegű rétegekre. Minden egyes folyadékréteg  $dE_h$  helyzeti energiája a  $h = 0$  sík folyadékfelszínhez képest  $dE_h = gh \cdot dm(h) = gh\rho r^2 \pi dh$ , ahol  $\rho$  a folyadék sűrűsége. A teljes folyadékoszlop helyzeti energiájának meghatározásához összegezni (integrálni) kell az egyes rétegek  $dE_h$  helyzeti energiáit.

$$E_h(h) = \int_0^h gh\rho r^2 \pi dh = g\rho r^2 \pi \int_0^h h dh = \frac{g\rho \pi h^2 r^2}{2} \quad (5.3.30)$$

A másik energiateg a felületi feszültséggel kapcsolatos. A kapilláris emelkedés során ugyanis,  $2r\pi h$  nagyságú új felület (hengerpalást) képződött. Ehhez a felülethez a folyadék emelkedése

előtt a  $2r\pi h \cdot \gamma^{SV}$  nagyságú felületi szabadenergia tartozott, majd a folyadékszint emelkedése miatt ez  $2r\pi h \cdot \gamma^{SL}$ -re változott. A kapilláris felület nedvesedésével kapcsolatos szabadenergia változás:

$$\Delta A_s(h) = 2r\pi h \cdot (\gamma^{SL} - \gamma^{SV}) \quad (5.3.31)$$

Az (5.3.29)-es Young-egyenlet segítségével a szilárd felszínhez tartozó felületi feszültségeket helyettesíthetjük a folyadék felületi feszültségével és a peremszöggel:

$$\Delta A_s(h) = 2r\pi h \cdot (\gamma^{SL} - \gamma^{SV}) = -2r\pi h \cdot \gamma^{LV} \cos \Theta \quad (5.3.32)$$

A teljes szabadenergia a helyzeti energia és a felületváltozással kapcsolatos energiák összege:

$$\Delta A(h) = \frac{g\rho\pi h^2 r^2}{2} - 2r\pi h \cdot \gamma^{LV} \cos \Theta \quad (5.3.33)$$

Az egyensúlyi helyzetet a szabadenergia minimuma adja meg. Ennek meghatározása érdekében képezzük a szabadenergia megváltozásának magasság szerinti deriváltját:

$$\frac{d\Delta A(h)}{dh} = g\rho\pi h r^2 - 2r\pi \cdot \gamma^{LV} \cos \Theta = 0 \quad (5.3.34)$$

Ennek megoldása:

$$h = \frac{2\gamma^{LV} \cos \Theta}{\rho g r} \quad (5.3.35)$$

A fenti eredményből következik, hogy a kapilláris emelkedés mértéke nemcsak a folyadék felületi feszültségétől, hanem a nedvesedési viszonyoktól is függ. Ha  $\Theta < 90^\circ$ , akkor  $h$  pozitív, a folyadék felemelkedik a kapillárisban. Ha  $\Theta > 90^\circ$ , akkor  $h$  negatív, a folyadék süllyed a kapillárisban.  $90^\circ$ -os peremszög esetén  $h=0$ , a folyadék szintje nem változik.

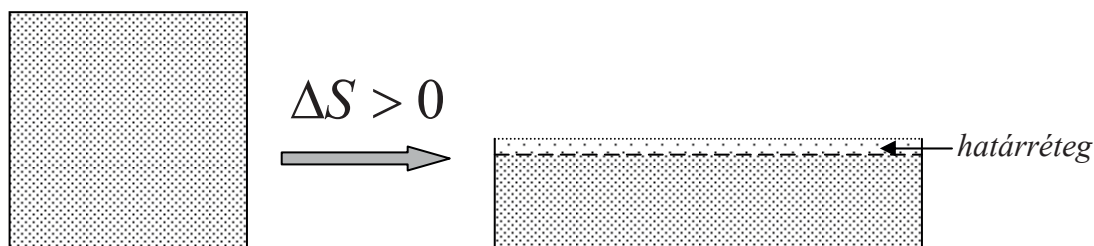
Jól nedvesedő felületeknél, mint pl. az üveg/víz rendszernél,  $\Theta = 0^\circ$  ( $\cos \Theta = 1$  és  $h > 0$ ). Ebből következik, hogy a víz az üveg kapillárisban felemelkedik. Ha ugyanezt a kapillárist higanyba merítjük, akkor mást tapasztalunk. A higany ugyanis nem nedvesíti az üveget,  $\Theta = 140^\circ$  ( $\cos \Theta < 0$  és  $h < 0$ ), ezért a kapillárisban nem emelkedik, hanem süllyed. A kapilláris jelenségek fontos szerepet játszanak a talaj vízgazdálkodásában, növények vízháztartásában és általában a pórusrendszerek fizikai kémiai tulajdonságaiban. Az (5.3.35)-ös összefüggés szerint egy  $65 \text{ mJ/m}^2$  felületi feszültségű,  $1,3 \text{ g/cm}^3$  sűrűségű jól nedvesítő folyadék ( $\cos \Theta = 1$ ) egy  $0,02 \text{ mm}$  belső átmérőjű kapillárisban  $1 \text{ m}$  magasra emelkedik.

Jól nedvesedő folyadékok esetén ( $\cos \Theta = 1$ ) az (5.3.35)-ös összefüggést egyszerűbb alakba írhatjuk:

$$h = \frac{2\gamma^{LV}}{\rho g r} \quad (5.3.36)$$

### 5.3.5 A felületi feszültség függése a hőmérséklettől

A folyadékfázist a gőzfázistól a **határréteg**nek nevezett véges vastagságú térrész választja el. A fizikai tulajdonságok e rétegben változnak meg jelentősen. Az átmenet bár nagyon éles, mégis folytonos. A határrétegben a molekulák sűrűsége mint a tömbfázisban, de nagyobb, mint a gázfázisban. Ebből következik, hogy új felület izoterm körülmények közötti létrehozásakor az entrópia növekszik.



**5.3.7 ábra:** Folyadék/gáz határréteg keletkezése izoterm körülmények között

Az izoterm felületnövekedés entrópiára gyakorolt hatása az alábbi módon fejezhető ki:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial A_s} \right)_{T,p} > 0 \quad (5.3.37)$$

A fenti differenciálhányadost a vegyes másodrendű parciálisokra vonatkozó (0.6)-os azonosság segítségével átírhatjuk. Használjuk ki a felületi feszültségre vonatkozó (5.3.1)-es egyenletet, valamint azt, hogy az entrópia az (1.4.42)-es összefüggés szerint megadható, mint a szabadentalpia hőmérséklet szerinti deriváltjának negatívja.

$$\left( \frac{\partial S}{\partial A_s} \right)_T = \frac{\partial}{\partial A_s} \left( - \frac{\partial G}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G}{\partial A_s} \right) = - \left( \frac{\partial \gamma^{LV}}{\partial T} \right)_p \quad (5.3.38)$$

A fenti azonosság szerint az (5.3.37)-es egyenlőtlenség azt jelenti, hogy **folyadékok felületi feszültsége a hőmérséklet növelésével csökken:**

$$\left( \frac{\partial \gamma^{LV}}{\partial T} \right)_p < 0 \quad (5.3.39)$$

Mivel tiszta folyadékok esetén állandó hőmérsékleten és nyomáson a felületi feszültség az egységnyi felület szabadentalpiája, ezért az (1.4.45)-tel megadott Gibbs-Helmholtz-egyenlet alapján a felületi feszültségre írhatjuk, hogy

$$\gamma^{LV} = h_\gamma + T \left( \frac{\partial \gamma^{LV}}{\partial T} \right)_p \quad (5.3.40)$$

ahol  $h_\gamma$  az egységnyi felület entalpiája. Mivel a fenti egyenlet jobb oldalának második tagja mindig negatív, ezért a felület entalpiája, (vagy energiája) mindig nagyobb a felületi feszültségnél. Vízesetén szobahőmérsékleten  $\gamma^{LV} = 72 \text{ mJm}^{-2}$ ,  $\left(\frac{\partial \gamma^{LV}}{\partial T}\right)_p = -0,2 \text{ mJm}^{-2} \text{ K}^{-1}$  és  $h_\gamma = 131,2 \text{ mJm}^{-2}$ .

Az (5.3.37)-es és (5.3.38)-as egyenletekből következik, hogy ha adiabatikus körülmények között hozunk létre új felületet, akkor a felületi réteg hőmérséklete csökken.

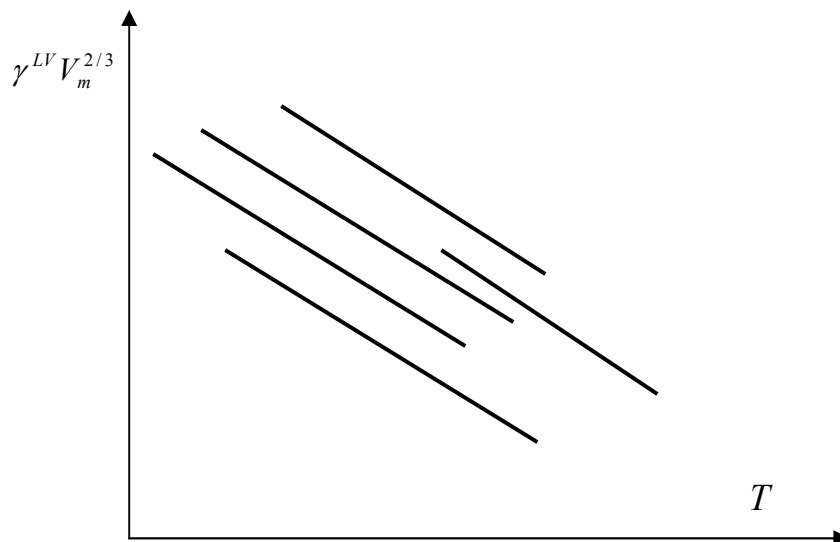
Folyadékok moláris párolgási entrópiájára vonatkozó Trouton szabályból (5.2.1 fejezet) levontuk az a következtetést, hogy a forrásponton történő folyadék  $\rightarrow$  gőz átmenet során, a legkülönbözőbb folyadékok halmazszerkezetének megváltozása közel azonos mértékű. A moláris párolgási entrópia ugyanis csaknem azonos nagyságú növekedést mutat. **Eötvös Loránd** szerint egységnyi új felület képződésének entrópiája is közel állandó. Az (5.3.37)-es egyenlet tehát az alábbi formában írható:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A_s}\right)_T = -\left(\frac{\partial \gamma^{LV}}{\partial T}\right)_p = \text{konst.} \quad (5.3.41)$$

Ebből következik, hogy a felületi feszültség a hőmérséklet növelésével lineárisan csökken. Mivel a  $T_c$  kritikus hőmérsékleten megszűnik a különbség a folyadék- és a gőzfázis között és a határreteg eltűnik, ezért ezen a hőmérsékleten a felületi feszültség nullává válik. A felületi feszültség hőmérséklettől való függését az **Eötvös-szabállyal** írhatjuk le:

$$\gamma^{LV} V_m^{2/3} = k_E (T_c - T) \quad (5.3.42)$$

A fenti egyenlet bal oldalán álló  $\gamma^{LV} V_m^{2/3}$  mennyiséget **moláris felületi szabadenergiának** nevezzük.



**5.3.8 ábra:** A felületi feszültség függése a hőmérséklettől az Eötvös-szabály szerint

A  $k_E$  Eötvös állandó értéke jó közelítéssel  $2 \cdot 10^{-7} JK^{-1} mol^{3/2}$ . Asszociáló folyadékokra nem érvényes az Eötvös-szabály, a  $k_E$  "állandó" értéke jóval kisebb és növekszik a hőmérséklettel. A vízre például  $0,9 \cdot 10^{-7} \leq k_E \leq 1,2 \cdot 10^{-7}$  értékek között változik.

Az 5.3.8 ábrán látható párhuzamos egyenesek kezdő és végpontjai különböző hőmérsékletekhez tartoznak. Ennek oka, hogy különböző folyadékok fagyás- és forráspontja más és más. A kísérleti tapasztalatok szerint az ábrán látható ábrázolásban a felületi feszültség nem a  $T_c$  kritikus hőmérsékletnél metszi a  $\gamma^{LV} V_m^{2/3} = 0$  tengelyt, hanem  $T_c - 6$  nál. Pontosabban tükrözi tehát a folyadékok felületi feszültségének valóságos viselkedést a kritikus hőmérséklettől távol a **Ramsay** és **Schild** szerint módosított Eötvös szabály.

$$\gamma^{LV} V_m^{2/3} = k_E (T_c - 6 - T) \quad (5.3.43)$$

Ebből az egyenletből azonban helytelen lenne levonni azt a következtetést, hogy a felületi feszültség már a kritikus hőmérséklet elérése előtt nullává válik. Arról van ugyanis szó, hogy a kritikus hőmérséklet közelében a fluktuációk felerősödnek és ennek következtében a felületi feszültség változását más törvényszerűség írja le. A határfelület és vele együtt a felületi feszültség a kritikus hőmérsékleten tűnik el, de nem az Eötvös-szabály, sem nem a Ramsay és Schild féle összefüggés szerint. A módosított Eötvös-szabály csak nagy nyomásoknál jelentős, ugyanis légköri nyomásnál a folyadék már jóval a  $T_c$  kritikus hőmérséklet elérése előtt elpárolog.

A kritikus hőmérséklet közelében a felületi feszültség jellegzetes hatvány viselkedést mutat:

$$\gamma^{LV} = \gamma_o \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^m \quad (T < T_c) \quad (5.3.44)$$

ahol  $\gamma_o$  a folyadék minőségére jellemző állandó, az  $m$  kritikus exponens értéke:  $m=11/9$ .





***Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911) holland fizikokémikus***

*A holland van't Hoff pályáját szerves kémikusként kezdte. 22 éves korában megállapította, hogy a szén négy vegyértékű. Első jelentős dolgozatában a sztereokémia és optikai izomerizáció elvi alapjait rakta le. Később a polimorfizmussal, reakciókinetikával és az ozmózisnyomással kapcsolatos fizikai kémiai kutatásokba kezdett és 1901-ben elsőként nyerte el a kémiai Nobel - díjat. Az ideális oldatok ozmózisnyomására vonatkozó törvénye a nevét viseli.*

## 6 ELEGYEK ÉS OLDATOK SAJÁTOSSÁGAI

Elegyeknek olyan homogén, egyfázisú rendszereket nevezünk, amelyek két vagy több komponensből állnak. Ezek bármilyen halmazállapotban előfordulhatnak. Beszélhetünk gáz halmazállapotú anyagok elegyeiről, oldatokról, folyadékelegyekről. A szilárd halmazállapotú két- vagy többkomponensű ötvözeteket is elegyeknek tekinthetjük, ha a komponensek "molekuláris szintű" keveredése biztosított. Az oldat olyan elegy, amelyben az egyik komponens (az oldószer) sokkal nagyobb mennyiségben van jelen, mint az oldott anyag. Az oldószer általában folyadék, az oldott anyag lehet szilárd, folyadék, vagy gáz. Termodinamikai szempontból nem teszünk különbséget elegy, oldat, vagy éppen ötvözet között. Mindhárom típusra ugyanazon elvek érvényesek. Ennél fogva általános érvényű összefüggésekkel, valamint a konkrét egyensúlytípusoknak legfontosabb példáival foglalkozunk.

Az elegyedés minden esetben a komponensek keveredésével hozható kapcsolatba. Ha ez a keveredés nem jön létre molekuláris vagy atomi szinten, azaz a komponensek saját fázistulajdonságait megtartva makroszkopikusan diszpergált fázisokként oszlanak szét egymás közt (keverékek), akkor a heterogén vagy kolloid rendszerre vonatkozó extenzív mennyiségek a keverési szabály szerint additív módon tevődnek össze a tiszta komponensekre vonatkozó mennyiségekből. Pl. két- vagy többkomponensű rendszer térfogata megegyezik a komponensek térfogatának összegével. Ugyanez mondható el a többi extenzív mennyiségről: az entrópiáról, a szabadentalpiáról, ... stb.

Molekuláris szintű keveredésnél ez az additívitas teljes egészében sohasem áll fenn, legfeljebb csak ritkán előforduló határesetnek tekinthető. Ekkor is csak néhány mennyiségre ( $V$ -re és  $H$ -ra) vonatkozóan. Az entrópia és a vele kapcsolatos mennyiségek ( $A$  és  $G$ ) nem additívak, mivel a molekulák keveredése az entrópia jelentős növekedését vonja maga után. Célszerű tehát az elegyképződést úgy jellemezni, hogy megadjuk **az additivitástól való eltérés mértékét**.

Egy másfajta jellemzési mód abból indul ki, hogy hogyan viselkednek a komponensek az elegyben, mennyivel járulnak hozzá az elegy vagy oldat valamely globális extenzív sajátságához, például térfogatához, entalpiájához, vagy szabadentalpiájához. Ezeket az egyedi alkotókra vonatkozó járulékokat **parciális moláris mennyiségeknek** nevezzük.

A továbbiakban részletesen vizsgáljuk az elegyképződés feltételeit, majd elegyek és oldatok legfontosabb fizikai kémiai tulajdonságait tekintjük át. Kétféle megközelítési módot alkalmazunk. Az egyik szerint az vizsgáljuk, hogy **a komponensekre jellemző extenzív mennyiségek milyen mértékben additívak**, azaz mennyire lehet a komponensek egyedi tulajdonságaiból az elegytulajdonságokra következtetni. A másik megközelítés, arra irányul, hogyan viselkednek a komponensek a megváltozott molekuláris környezetben, azaz **milyen mértékben tér el ezek valamely tulajdonsága az elegyben, a tiszta állapothoz képest**.

A molekulák kölcsönhatásaiból az elegy tulajdonságait a statisztikus fizika módszerével levezethetjük. A levezetett tulajdonságot a mérttel összehasonlítva a modell alkalmazhatóságáról győződhetünk meg. Az elegy-modellek között kitüntetett szerepe van az ideális elegymodelleknek, amelyet viszonyítási alapnak tekintünk. A reális elegyeket az ideális viselkedéséhez képest mutatott eltérések szerint osztályozzuk és próbáljuk molekuláris szinten megérteni az eltérés okát. Külön foglalkozunk a híg oldatok törvényszerűségével és a folyadék-folyadék fázisszétválás jelenségével.

## 6.1 Az elegyedést jellemző extenzív és intenzív mennyiségek

Jelöljük  $E$ -vel egy tetszőleges **extenzív** mennyiséget. Ez lehet a térfogat, az entalpia, a szabadentalpia vagy minden más, az anyag mennyiségével kapcsolatos függvény. Az elegyképződéssel kapcsolatos legfontosabb extenzív mennyiségeket a 6.1 táblázatban mutatjuk be.

**6.1. táblázat:** Az elegy-termodinamika legfontosabb extenzív mennyiségei

extenzív mennyiség $E$	az additivitástól való eltérés mértéke $\Delta_e E$	elnevezés
$V$	$\Delta_e V$	elegyedési térfogat
$H$	$\Delta_e H$	elegyedési entalpia
$S$	$\Delta_e S$	elegyedési entrópia
$G$	$\Delta_e G$	elegyedési szabadentalpia

A következőkben, a táblázatban említett bármely mennyiségre alkalmazható általános érvényű megállapításokat teszünk. Ha az elegy  $n_1$  mól 1-es és  $n_2$  mól 2-es indexszel jelölt komponenset tartalmaz, amelyekhez  $E_{m,1}^*$  és  $E_{m,2}^*$  nagyságú moláris extenzív mennyiségek tartoznak, akkor az additivitástól való eltérés mértékét az alábbi módon fejezhetjük ki:

$$\Delta_e E = E - (n_1 E_{m,1}^* + n_2 E_{m,2}^*) \quad (6.1.1)$$

ahol  $E$  az elegy extenzív mennyisége. A változást kifejező  $\Delta$  jel jobb alsó sarkába helyezett  $e$  index az elegyedésre utal. Ha  $E$  a térfogatot jelöli, akkor a  $\Delta_e V$  mennyiséget elegyedési térfogatnak, ha  $E = S$  akkor  $\Delta_e S$ -t elegyedési entrópiának, ha  $E = G$ , akkor  $\Delta_e G$ -t elegyedési szabadentalpiának nevezzük. Vonatkoztathatjuk a fenti mennyiségeket az elegy 1 móljára is. Az elegynek azt a mennyiségét, amelyben a különböző anyagokból összesen egy mól van, **az elegy egy móljának** nevezzük. Kétkomponensű rendszernél a **moláris elegyedési mennyiségeket** az alábbi módon definiáljuk:

$$\Delta_e E_m = \frac{\Delta_e E}{n_1 + n_2} \quad (6.1.2)$$

Helyettesítsük  $\Delta_e E$  helyébe (6.1.1)-et és végezzük el a kijelölt műveletet:

$$\Delta_e E_m = \frac{E}{n_1 + n_2} - (x_1 E_{m,1}^* + x_2 E_{m,2}^*) \quad (6.1.3)$$

ahol  $x_1$  és  $x_2$  a komponensek móltörtjét jelöli. Additív mennyiségek esetén  $\Delta_e E = \Delta_e E_m \equiv 0$ .

A 6.2 táblázatban mutatjuk be a legfontosabb moláris elegyedési mennyiségek additivitását, illetve az attól való eltérés jellegét.

**6.2. táblázat:** Az elegyképződés extenzív mennyiségeinek additivitása

<i>Extenzív mennyiség</i>	<i>Eltérés az additivitástól</i>	<i>Az eltérés jellege</i>
tömeg	additív	-
térfogat	lehet additív	$\Delta_e V_m > 0$ dilatáció
		$\Delta_e V_m = 0$ ideális elegy
		$\Delta_e V_m < 0$ kontrakció
entalpia	lehet additív	$\Delta_e H_m > 0$ endoterm
		$\Delta_e H_m = 0$ ideális elegy
		$\Delta_e H_m < 0$ exoterm
entrópia	nem additív	$\Delta_e S_m > 0$
szabadenergia	nem additív	$\Delta_e A_m < 0$
szabadentalpia	nem additív	$\Delta_e G_m < 0$

Az additív viselkedéstől való eltérés mértékére más mennyiségek bevezetésével is következtethetünk. Megkérdezhetjük például azt, hogy egy komponens adott mennyisége - mondjuk egy mólja - mennyivel járul hozzá az elegy egy kiszemelt extenzív tulajdonságához, miközben a hőmérsékletet, a nyomást és a másik alkotó mennyiségét állandó értéken tartjuk. Ezt a járulékot az  $E$  extenzív mennyiség  **$E_1$  parciális moláris mennyiségének** nevezzük, és a következő módon definiáljuk:

$$E_1 = \left( \frac{\partial E}{\partial n_1} \right)_{n_2, T, p} \quad (6.1.4)$$

Nyilvánvaló, hogy az elegy mindegyik komponenséhez hozzárendelhetünk egy parciális moláris mennyiséget, így definiálhatjuk a 2-es jelű komponens parciális moláris mennyiségét is.

$$E_2 = \left( \frac{\partial E}{\partial n_2} \right)_{n_1, T, p} \quad (6.1.5)$$

A parciális moláris mennyiségek általában az összetétel függvényei, mivel az elegyhez hozzáadott anyag - az elegyösszetételtől függően - mindig más és más molekuláris környezetbe

kerül. A 6.3 táblázatban foglaljuk össze azokat a parciális moláris mennyiségeket, amelyek az elegy-termodinamikában fontos szerepet játszanak.

**6.3 táblázat:** Az elegy-termodinamika legfontosabb parciális moláris mennyiségei

extenzív mennyiség $E$	parciális moláris mennyiség $E_1 = \left( \frac{\partial E}{\partial n_1} \right)_{n_2, T, p}$	az $I$ -es komponensre vonatkozó elnevezés
$V$	$V_1$	parciális móltérfogat
$H$	$H_1$	parciális moláris entalpia
$S$	$S_1$	parciális moláris entrópia
$G$	$\mu_1$	kémiai potenciál

Parciális moláris mennyiségek között kiemelten fontos a parciális moláris szabadentalpia, vagy más néven a **kémiai potenciál**.

A (6.1.4)-es és (6.1.5)-ös definíciók alapján könnyen beláthatjuk, hogy **egykomponensű anyagok parciális moláris mennyiségei megegyeznek a moláris mennyiségekkel**:

$$E_1 = E_{m,1}^* \quad (6.1.6)$$

Elegyeknél az additív viselkedéstől való eltérésre abból is következtethetünk, hogy a parciális moláris mennyiség milyen mértékben különbözik a tiszta anyag moláris értékétől. Ezen eltérés jellemzésére vezessük be a következő különbséget:

$$\Delta E_1 = E_1 - E_1^* = E_1 - E_{m,1}^* \quad (6.1.7)$$

Ha például  $E$  helyére az entalpiát írjuk be, akkor a fenti összefüggés az  $I$ -es komponens parciális moláris entalpiaváltozását, más néven a differenciális elegyedési hőt adja meg:  $\Delta E_1 = \Delta H_1$ .

Vegyük észre azt, hogy a  $\Delta E_1$  mennyiséget úgy is megkaphatjuk, hogy az  $E$  extenzív mennyiség elegyedéssel kapcsolatos  $\Delta_e E$  részét (6.1.1-es egyenlet) differenciáljuk  $n_1$ -szerint,  $T$ ,  $p$  és  $n_2$  állandó értéken tartása mellett:

$$\Delta E_1 = \left( \frac{\partial \Delta_e E}{\partial n_1} \right)_{n_2, T, p} \quad (6.1.8)$$

Ha például  $\Delta_e E$  az elegyedési szabadentalpiával egyezik meg, akkor  $\Delta E_1$  az  $I$ -es komponens elegybeli kémiai potenciáljának és a tiszta komponens kémiai potenciáljának (moláris szabadentalpiájának) a különbségét adja meg  $\Delta E_1 = \Delta \mu_1$ .

A parciális moláris mennyiségek intenzív jellegűek. Ennek ellenére formailag ugyanúgy számolhatunk velük, mint a megfelelő tiszta anyagokra vonatkozó extenzív termodinamikai függvényekkel. Az egyetlen különbség csak az, hogy a termodinamikai egyenletekbe az extenzív mennyiségek helyett a nekik megfelelő parciális moláris mennyiségeket kell írni. Például a szabadentalpia nyomás szerinti deriváltja a térfogatot adja meg, míg a kémiai potenciál deriváltja a parciális móltérfogatot.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_1,n_2} = V \quad \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_{T,n_1,n_2} = V_1 \quad (6.1.9)$$

Ez könnyen belátható, ha képezzük a megfelelő parciális deriváltakat.

$$V_1 = \frac{\partial \mu_1}{\partial p} = \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right) = \frac{\partial}{\partial n_1} \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right) = \frac{\partial V}{\partial n_1} = V_1 \quad (6.1.10)$$

### 6.1.1 Az elegyedéssel kapcsolatos extenzív és parciális moláris mennyiségek kapcsolata

Az egyszerűség kedvéért kétkomponensű rendszereket vizsgálunk állandó hőmérsékletű és nyomású környezetben. Ekkor bármely elegyre jellemző  $E$  extenzív mennyiség értéke csak az összetételétől függ:  $E(n_1, n_2)$ . Az elegy összetételét egyaránt változtathatjuk  $n_1$  és  $n_2$  megváltoztatásával. Ebben az esetben  $E$  megváltozására írhatjuk, hogy

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial n_1} \right)_{n_2, T, p} dn_1 + \left( \frac{\partial E}{\partial n_2} \right)_{n_1, T, p} dn_2 \quad (6.1.11)$$

Vegyük észre, hogy a fenti egyenletben szerepelő zárójeles kifejezések helyett a nekik megfelelő  $E_1$  és  $E_2$  parciális moláris mennyiségeket írhatjuk.

$$dE = E_1 dn_1 + E_2 dn_2 \quad (6.1.12)$$

Ebből a (0.20)-as Euler-szabály szerint:

$$E = E_1 n_1 + E_2 n_2 \quad (6.1.13)$$

A fenti egyenletet általánosíthatjuk, és kimondhatjuk azt, hogy az elegy minden extenzív sajátossága a komponensek parciális moláris mennyiségeiből az anyagmennyiségek arányában tevődik össze. A (6.1.12)-es és (6.1.13)-as egyenleteket átírhatjuk moláris mennyiségekre is, ekkor kapjuk, hogy

$$dE_m = E_1 dx_1 + E_2 dx_2 \quad (6.1.14)$$

$$E_m = x_1 E_1 + x_2 E_2 \quad (6.1.15)$$

A (6.1.15)-ös egyenlet alapján például azt mondhatjuk, hogy egy adott összetételű elegy moláris térfogata  $V_m(x_2)$  az alábbi módon függ a komponensek parciális móltérfogatától:

$$V_m(x_2) = x_1 V_1(x_2) + x_2 V_2(x_2) \quad (6.1.16)$$

ahol  $V_1$  és  $V_2$  az adott összetételhez tartozó parciális móltérfogatokat jelenti. Itt a zárójelben lévő  $x_2$  arra utal, hogy minden mennyiség függ az elegyösszetételtől. Hasonló módon megadhatjuk az elegy moláris szabadentalpiáját is a kémiai potenciálok segítségével.

$$G_m(x_2) = x_1 \mu_1(x_2) + x_2 \mu_2(x_2) \quad (6.1.17)$$

Könnyen belátható, hogyha az elegyedéssel kapcsolatos mennyiségekre vagyunk kíváncsiak, akkor (6.1.14)-es, (6.1.16)-os és (6.1.17)-es összefüggések a következőkre módosulnak

$$\Delta_e E_m = x_1 \Delta E_1 + x_2 \Delta E_2 \quad (6.1.18)$$

$$\Delta_e V_m = x_1 \Delta V_1 + x_2 \Delta V_2 \quad (6.1.19)$$

$$\Delta_e G_m = x_1 \Delta \mu_1 + x_2 \Delta \mu_2 \quad (6.1.20)$$

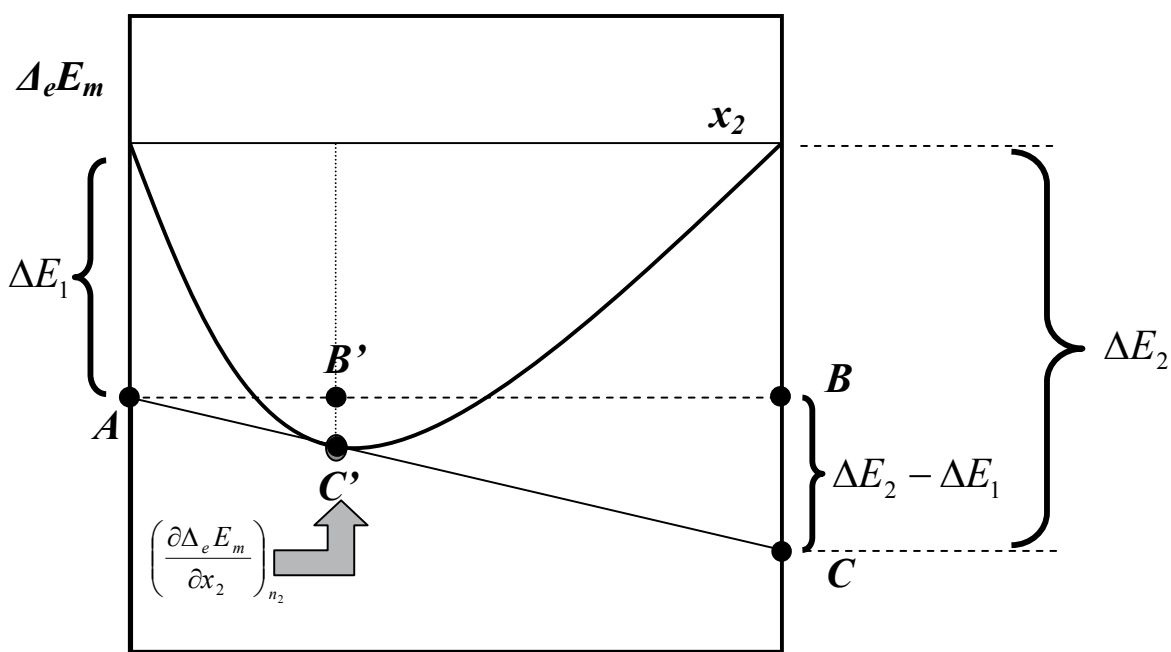
Az elegyedéssel kapcsolatos extenzív mennyiségek és a hozzájuk tartozó parciális moláris mennyiségek kapcsolatát másképpen is megfogalmazhatjuk. Vegyük figyelembe, hogy

$$\Delta_e E_m = x_1 \Delta E_1 + x_2 \Delta E_2 = (1 - x_2) \Delta E_1 + x_2 \Delta E_2 \quad (6.1.21)$$

Képezzük a fenti moláris extenzív mennyiség móltört szerinti deriváltját. A (6.1.18)-as egyenlet alapján írhatjuk, hogy:

$$\left( \frac{\partial \Delta_e E_m}{\partial x_2} \right) = \Delta E_2 - \Delta E_1 \quad (6.1.22)$$

A fenti összefüggésnek igen szemléletes geometriai jelentése van. Rajzoljuk meg  $\Delta_e E_m$ -t az  $x_2$  függvényében. Vegyük észre, hogy a görbe bármely pontjában (6.1.22)-es összefüggés, az érintő egyenes egyenletét adja meg. A 6.1.1 ábrán látható, hogy az AB és AC szakaszokat bezáró szög váltószöge az érintő szögének, így azzal megegyezik. A fenti egyenlet bal oldalán álló derivált pedig e szög iránytangense.



**6.1.1 ábra:** A parciális moláris mennyiségek meghatározásának “érintő”-módszere.



Bármely összetételhez tartozó érintő egyenes kimetszi az  $x_2 = 0$  és az  $x_2 = 1$  tengelyből  $\Delta E_1$ -t, illetve  $\Delta E_2$ -t. Ezt a módszert használjuk leggyakrabban a parciális moláris mennyiségek kísérleti meghatározására.

A (6.1.22)-es egyenlet jobb oldalát másképpen is kifejezhetjük. Használjuk ki azt, hogy az ABC és az AB'C' háromszögek hasonlóak. Az oldalak arányára felírhatjuk, hogy

$$\frac{\Delta E_2 - \Delta E_1}{1} = \frac{\partial \Delta_e E_m}{\partial x_2} = \frac{\Delta_e E_m - \Delta E_1}{x_2} \quad (6.1.23)$$

Ennek jobboldali részét átrendezve kapjuk, hogy:

$$\Delta E_1 = \Delta_e E_m - x_2 \left( \frac{\partial \Delta_e E_m}{\partial x_2} \right)_{T,p} \quad (6.1.24)$$

$$\Delta E_2 = \Delta_e E_m - x_1 \left( \frac{\partial \Delta_e E_m}{\partial x_1} \right)_{T,p} \quad (6.1.25)$$

a fenti két egyenlet használata főként modell számítások során hasznos. Ha ismerjük egy extenzításra vonatkozó moláris elegyedési mennyiséget az összetétel függvényében, akkor (6.1.24)-es, vagy a (6.1.25)-ös egyenlet segítségével könnyen meghatározhatjuk a parciális moláris mennyiségeket.

A 6.1.1 ábra alapján levonhatjuk azt a következtetést is, hogy a parciális moláris mennyiségek nem függetlenek egymástól, ugyanis egyazon érintési egyenes két különböző tengelyen vett metszetei. Ha változik az érintő szöge, akkor vele együtt változik mindkét tengelymetszet, azaz mindkét parciális moláris mennyiség. A változás ellentétes irányú, tehát ha pl.  $\Delta E_1$  növekszik, akkor  $\Delta E_2$ -nek csökkenni kell:  $d\Delta E_1 \propto -d\Delta E_2$ . A konkrét kapcsolattal a következő fejezetben foglalkozunk.

A (6.1.24)-es összefüggés lehetőséget ad arra, hogy bármelyik parciális moláris mennyiség értékét meghatározzuk a hozzá tartozó elegyedési mennyiség összetételtől való függéséből. A következőkben ezt az 1-es komponensre vonatkozó néhány példával illusztráljuk.

$$\Delta V_1 = \Delta_e V_m - x_2 \left( \frac{\partial \Delta_e V_m}{\partial x_2} \right)_{T,p} \quad (6.1.26)$$

$$\Delta H_1 = \Delta_e H_m - x_2 \left( \frac{\partial \Delta_e H_m}{\partial x_2} \right)_{T,p} \quad (6.1.27)$$

$$\Delta S_1 = \Delta_e S_m - x_2 \left( \frac{\partial \Delta_e S_m}{\partial x_2} \right)_{T,p} \quad (6.1.28)$$

$$\Delta\mu_1 = \Delta_e G_m - x_2 \left( \frac{\partial \Delta_e G_m}{\partial x_2} \right)_{T,p} \quad (6.1.29)$$

A fenti egyenletekben  $\Delta h_1$  a parciális moláris entalpia és a tiszta anyag moláris entalpiájának a különbségét jelenti. Hasonlóan  $\Delta s_1$  az  $I$ -es komponens parciális moláris entrópiájának és a tiszta komponens moláris entrópiájának a különbségét jelöli.

### 6.1.2 A parciális moláris mennyiségek közötti kapcsolat

Az előző fejezetben láttuk, hogy a komponensek parciális moláris mennyiségei nem függetlenek egymástól. Ez azt jelenti, ha ismerjük az egyik komponensre vonatkozó parciális moláris mennyiség koncentrációtól való függését, akkor ebből meghatározhatjuk a másik komponensre vonatkozó koncentráció-függést. Induljunk ki a (6.1.13)-as összefüggésből. Ennek teljes differenciálja:

$$dE = E_1 dn_1 + E_2 dn_2 + n_1 dE_1 + n_2 dE_2 \quad (6.1.30)$$

Tudjuk, hogy  $E$  megváltozását a (6.1.12)-es egyenlet adja meg. A (6.1.12)-es és (6.1.30)-as egyenletek egymás mellett csak úgy maradhatnak érvényben, ha teljesül a következő egyenlőség:

$$n_1 dE_1 + n_2 dE_2 = 0 \quad (6.1.31)$$

Ez a **Gibbs-Duhem egyenlet**, amelyet a móltörtek segítségével is felírhatunk.

$$x_1 dE_1 + x_2 dE_2 = 0 \quad (6.1.32)$$

Ennek átrendezése

$$dE_1 = -\frac{x_2}{x_1} dE_2 \quad (6.1.33)$$

megadja a kapcsolatot a két parciális moláris mennyiség között. Eszerint például ha az 1-es komponens parciális moláris mennyisége növekszik  $dE_1 > 0$ , akkor (6.1.33) szerint, a másik komponensé csökken,  $dE_2 < 0$ . Annál az összetételnél ahol  $E_1$ -nek például maximuma van,  $E_2$  minimummal kell hogy rendelkezzen. Az itt leírtakat jól szemlélteti a 6.1.2 ábra, ahol 25 °C-on a víz és az etanol etanol-víz elegyekben meghatározott parciális móltérfogatát mutatjuk be az összetétel függvényében. Az ábrán jól megfigyelhető a két parciális móltérfogat ellentétes irányú változása. Az is látható, hogy ahol a víz parciális móltérfogatának maximuma van, annál az összetételnél az etanol parciális móltérfogata a legkisebb.

A Gibbs-Duhem egyenletet bármely parciális moláris mennyiségre alkalmazhatjuk. A továbbiakban nézzük meg azt, hogy  $E_2$  koncentrációtól való függésből hogyan következtethetünk az  $E_1(x_2)$  függésre. A (6.1.32)-es differenciálegyenlet szerint  $E_1(x_2)$  értékét integrálással határozhatjuk meg:

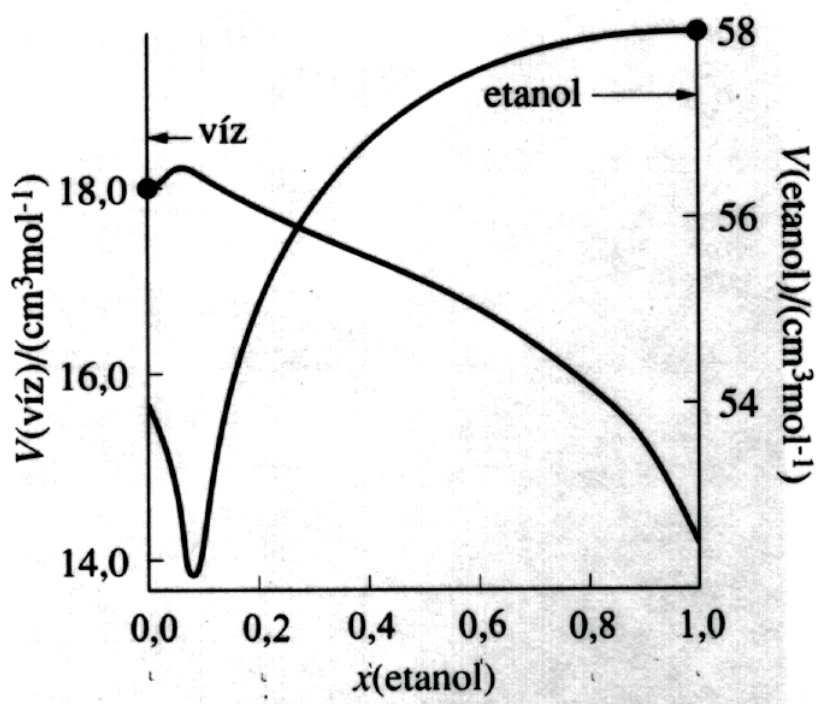
$$E_1(x_2) = - \int_{x_2=0}^{x_2} \frac{x_2}{x_1} dE_2 \quad (6.1.34)$$

Most az a problémánk, hogy általában az  $E_2(x_2)$  függés ismert, nem pedig  $dE_2$ . Használjuk ki a parciális integrálásra vonatkozó

$$\int uv' = uv - \int u'v \quad (6.1.35)$$

azonosságot a következő választással. Legyen  $u = \frac{x_2}{x_1}$  és  $v' = dE_2$ . Ekkor (6.1.34) helyett a következőt írhatjuk:

$$E_1(x_2) = -\frac{x_2}{x_1} E_2(x_2) + \int_{x_2=0}^{x_2} E_2(x_2) \cdot d\left(\frac{x_2}{x_1}\right) \quad (6.1.36)$$



**6.1.2 ábra** Etanol-víz elegyekhez tartozó parciális móltérfogat értékek az összetétel függvényében 25 °C-on [8]

Vegyük figyelembe, hogy

$$d\left(\frac{x_2}{x_1}\right) = \frac{1}{x_1^2}(x_1 dx_2 - x_2 dx_1) \quad (6.1.37)$$

Kétkomponensű rendszereknél  $x_1 + x_2 = 1$ , azaz  $dx_1 = -dx_2$ . Ennek megfelelően (6.1.37)-et a következőképpen is írhatjuk:

$$d\left(\frac{x_2}{x_1}\right) = \frac{dx_2}{x_1^2} = \frac{1}{(1-x_2)^2} dx_2 \quad (6.1.38)$$

(6.1.38)-at (6.1.36)-ba helyettesítve kapjuk, hogy

$$E_1(x_2) = -\frac{x_2}{x_1} E_2(x_2) + \int_0^{x_2} \frac{E_2(x_2)}{(1-x_2)^2} dx_2 \quad (6.1.39)$$

Tehát az  $E_1$  parciális moláris mennyiség  $x_2$  koncentrációhoz tartozó értékét úgy kapjuk meg, ha az  $E_2(x_2)/(1-x_2)^2$  mennyiséget  $x_2 = 0$  -tól a megfelelő koncentrációig integráljuk. Az integrál értékéből még le kell vonnunk  $(x_2/x_1)E_2(x_2)$ -t, hogy megkaphassuk  $E_1(x_2)$ -t. Ez a módszer akkor előnyös, ha valamilyen ok miatt nem tudjuk  $E_1(x_2)$ -et pontosan mérni, de jól mérhető  $E_2(x_2)$ .

### 6.1.3 Az elegyedés termodinamikai feltételei

Az elegyeket többnyire állandó hőmérsékletű és nyomású környezetben vizsgáljuk, ezért a termodinamikai jellemzésükre leggyakrabban a szabadentalpia-függvény használjuk. A  $\Delta_e G$  **elegyedési szabadentalpia**, vagy a  $\Delta_e G_m$  **moláris elegyedési szabadentalpia** ad felvilágosítást arra, hogy a komponensek molekuláris szintű keveredése végbe mehet-e. Ez a mennyiség az oldat szabadentalpiájának és a komponensek elegyítés előtti szabadentalpiájának a különbsége. A (6.1.1)-es egyenlet alapján írhatjuk:

$$\Delta_e G = G_{\text{elegy}} - \sum_i n_i G_{m,i} \quad (6.1.40)$$

Kétkomponesű rendszerénél az elegyedési szabadentalpia:

$$\Delta_e G = G_{\text{elegy}} - (n_1 G_{m,1} + n_2 G_{m,2}) \quad (6.1.41)$$

Mivel a szabadentalpia extenzív mennyiség, így az elegyedési szabadentalpia értéke nemcsak a komponensek minőségétől, hanem azok mennyiségétől is függ, ezért célszerű bevezetni az elegy egy móljára vonatkozó  $\Delta_e G_m$  **moláris elegyedési szabadentalpiát**. Ezt úgy kapjuk meg, hogy az elegyedési szabadentalpiát elosztjuk az elegyet alkotó komponensek mólszámainak összegével:

$$\Delta_e G_m = \frac{\Delta_e G}{(n_1 + n_2)} \quad (6.1.42)$$

A fenti két egyenlet összehasonlításából rögtön következik a moláris elegyedési szabadentalpia koncentrációtól ( $x$ -el jelölt móltörtektől) való függése:

$$\Delta_e G_m = G_{m,\text{elegy}} - (x_1 G_{m,1} + x_2 G_{m,2}) \quad (6.1.43)$$

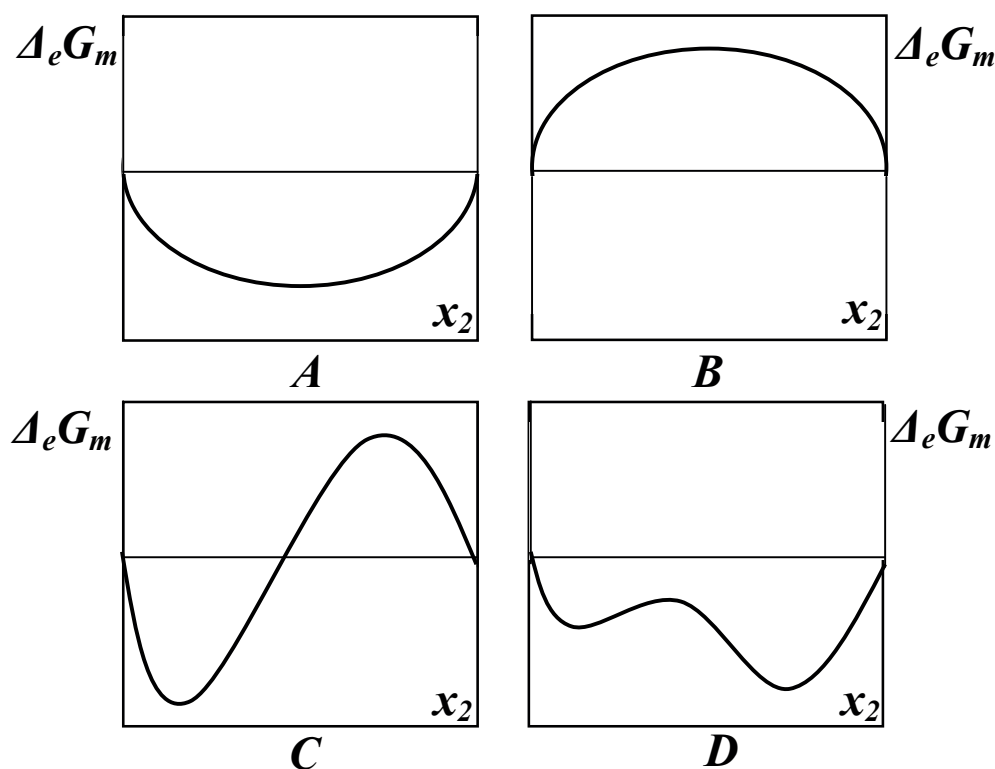
ahol  $G_{m,\text{elegy}}$  az elegy egy móljának szabadentalpiáját jelöli.

Elegyek termodinamikai tulajdonságainak leírásában rendkívül fontos szerepe van a  $\Delta_e G_m$  **moláris elegyedési szabadentalpiának**, amely a  $\Delta_e H_m$  **moláris elegyedési entalpiával** és a  $\Delta_e S_m$  **moláris elegyedési entrópiával** fejezhető ki:

$$\Delta_e G_m = \Delta_e H_m - T \Delta_e S_m \quad (6.1.44)$$

$\Delta_e H_m$  a molekuláris kölcsönhatások következtében fellépő elegyedési hővel, míg  $\Delta_e S_m$  a komponensek molekuláris szintű eloszlásával hozható kapcsolatba. Mivel az elegyedés - a tapasztalatok szerint - lehet exoterm vagy endoterm folyamat, ebből következik, hogy az elegyedési entalpia értéke egyaránt lehet pozitív és negatív. Nem mondható el ugyanez az elegyedési entrópiáról. Mivel az elegyedés a komponensek összekeverése folytán a rendezetlenség növekedésének irányában folyik, így az **elegyedési entrópia csak pozitív értéket vehet fel**.

Állandó hőmérsékleten és nyomáson önként lejátszódó folyamatoknál a szabadentalpia csökken. Az elegyedés tehát csak abban az összetétel tartományban valósulhat meg, ahol az elegyedési szabadentalpia értéke negatív, azaz teljesül a  $\Delta_e G_m < 0$  egyenlőtlenség.  $\Delta_e G_m$  előjelét  $\Delta_e H_m$  és  $T\Delta_e S_m$  egymáshoz való viszonya határozza meg. Vegyük észre, hogy ez a viszony a hőmérséklettől is függ. A hőmérséklet csökkentésével az elegyedés szempontjából kedvező entrópia tag jelentősége csökken. Az elegyedésnek kedvez a pozitív elegyedési entrópia és a negatív elegyedési entalpia (exoterm elegyedési hő), de nem kedvez az endoterm elegyedési hő:  $\Delta_e H_m > 0$ . A 6.1.3 ábrán mutatjuk be a moláris elegyedési szabadentalpia-összetétel függvények leggyakrabban előforduló típusait.



**6.1.3 ábra:** A moláris elegyedési szabadentalpia függvények jellegzetes típusai  $\Delta_e G_m$ -et a 2-es komponens móltörtjének függvényében ábrázoltuk.

A negatív elegyedési szabadentalpia mellett egy másik fontos kritérium, a termodinamikai stabilitás feltételéből adódik. Az (1.6.32)-es feltételt alkalmazhatjuk, és a (6.1.29)-es összefüggéssel kifejezett kémiai potenciált a móltört szerinti differenciálva kapjuk:

$$\left(\frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial x_2}\right)_{T,p} = -x_2 \left(\frac{\partial^2 \Delta_e G_m}{\partial x_2^2}\right)_{T,p} < 0 \quad (6.1.45)$$

Ebből a moláris elegyedési szabadentalpiával kifejezett stabilitási kritérium:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta_e G_m}{\partial x_2^2}\right)_{T,p} > 0 \quad (6.1.46)$$

A fenti egyenlőtlenség a matematika nyelvén azt jelenti, hogy csak azok a negatív elegyedési szabadentalpiával rendelkező elegyek vagy oldatok stabilak, amelyekre nézve teljesül, hogy  $\Delta_e G_m$  konvex (alulról nézve domború) függvénye az összetételnek. Abban az összetétel tartományban, ahol a (6.1.46)-os feltétel nem teljesül, azaz  $\Delta_e G_m$  nem konvex, hanem konkáv függvénye az összetételnek, az elegy elveszíti termodinamikai stabilitását.

**A korlátlan elegyedésnek a feltétele tehát nem csak az, hogy az elegyedési szabadentalpia negatív legyen, hanem az is, hogy ez a mennyiség az összetétel függvényében konvex tulajdonságot mutasson.**

A 6.1.3 ábrán bemutatott moláris elegyedési szabadentalpia-összetétel függvények alapján a következő eseteket különböztetjük meg:

- Az elegyedési szabadentalpia a teljes összetétel tartományban negatív (A). Ez felel meg a komponensek **korlátlan elegyedésének**.
- Az elegyedési szabadentalpia a teljes összetétel tartományban pozitív (B). Egyáltalán **nincs elegyedés**.
- Az elegyedési szabadentalpia az összetétel függvényében előjelet vált (C). Ez a **korlátolt elegyedésnek** felel meg. Elegyképződés csak abban a tartományban lehet, ahol teljesül a  $\Delta_e G_m < 0$  feltétel.
- Az elegyedési szabadentalpia a teljes összetétel tartományban negatív, de konvex és konkáv tartományokra osztható (D). Ez a **szételegyedés** jellegzetes szabadentalpia függése. Az elegy csak a konvex összetétel tartományban létezhet.

Mivel az elegyedési szabadentalpiát a (6.1.20)-as összefüggés alapján a kémiai potenciálok változásából határozhatjuk meg, ezért a következő fejezetben áttekintjük ezek kísérleti meghatározásnak leggyakrabban alkalmazott módszereit.



#### 6.1.4 A kémiai potenciál kapcsolata mérhető mennyiségekkel

A kémiai potenciál a kémiai termodinamika egyik legfontosabb mennyisége. Ez képezi ugyanis a hidat a modellalkotás és a fizikai kémiai jelenségek között. Mikroszkopikus szintű leírásnál meghatározhatjuk az elegyedési entrópiát, a molekuláris kölcsönhatások ismeretében pedig a kölcsönhatáshoz tartozó energiákat. E két mennyiség birtokában megkaphatjuk a szabadenergia és a szabadentalpia kifejezését. A szabadentalpia parciális moláris mennyisége a kémiai potenciál, ami lehetővé teszi, hogy elméleti "jóslatainkat" összevethessük a kísérleti eredményekkel. A kémiai potenciálból ugyanis következtethetünk számos tulajdonság törvényszerűségeire. Oldatok, elegyek, ötvözetek gőznyomással, fagyás- és forrásponttal kapcsolatos tulajdonságait kiolvashatjuk a kémiai potenciálokból. Következtetéseket vonhatunk le az ozmózisnyomásról, az oldhatóságról, valamint oldatok, elegyek és ötvözetek termodinamikai stabilitásáról.

A kémiai potenciál teszi lehetővé számunkra azt, hogy egy bizonyos tulajdonságból több másikra következtessünk. Pl. híg oldatok fagyáspontcsökkenését mérve azok ozmózisnyomását, vagy akár forráspont-emelkedését határozhatjuk meg. A kémiai potenciálra vonatkozó stabilitási kritérium alapján megjósolhatjuk a változások irányát.

Mielőtt az elméleti részletekbe mennénk, felsoroljuk a kémiai potenciál kísérleti meghatározásának módjait. Levezetjük, hogy milyen kapcsolat van a kémiai potenciál és a fizikai kémia négy kiemelten fontos jelenségek között. Teljesen általános, modell megfontolásoktól függetlenül adjuk meg az ozmózisnyomás, a gőznyomás, valamint a fagyás és forráspont kapcsolatait a kémiai potenciállal.

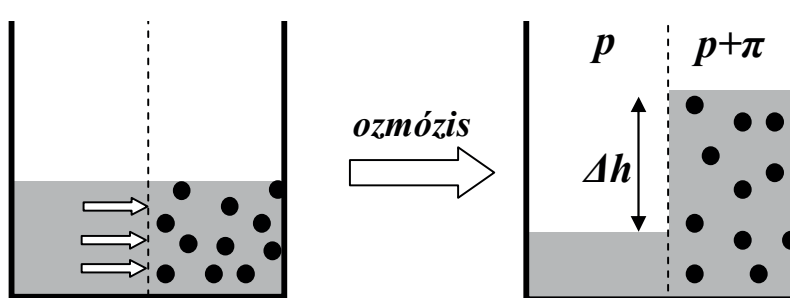
A későbbi fejezetekben áttekintjük az egyes elegymodelleket és azok eredményeit az itt ismertetettek alapján "lefordítjuk" különböző jelenségekre.

#### *Ozmózisnyomás*

Az ozmózis jelenségéről akkor beszélünk, amikor két eltérő összetételű oldatot olyan féligáteresztő hártával (**szemipermeabilis membránnal**) választunk el, amely az oldószer-molekulák számára átjárható, de az oldott anyag molekuláit nem engedi át. Az eltérő koncentrációk miatt a két oldat nincs egyensúlyban. A termodinamikai egyensúlyra való törekvés a koncentrációkban (pontosabban a kémiai potenciálokban) mutatkozó különbség csökkentésére irányul. Ennek elvileg kétféle módja van. Az egyik szerint az oldott anyag molekulái diffúzió révén átmennek a hígabb oldatfázisba. Ezt most a féligáteresztő hártya megakadályozza. A másik lehetőség az, hogy a hígabb oldatból oldószer megy át a töményebbe, ezzel csökkentvén a koncentráció különbséget. Az oldószer-molekulák töményebb fázisba történő transzportja megnöveli a töményebb oldat térfogatát. Ennek következtében a féligáteresztő hártya mindét felén kezdetben azonos magasságú folyadék közt megbomlik a hidrosztatikai egyensúly. A töményebb oldat szintje fokozatosan emelkedik, a hígabbé pedig csökken. Az oldószer molekulák töményebb oldatba történő átmenetelével az oldószer két térfél közti kémiai potenciáljának a különbsége csökken. A két folyadékfelszín közötti  $\Delta h$  nagyságú szintkülönbség fokozatosan növekszik. A termodinamikai egyensúly akkor áll be, amikor az oldószer-molekulákat a töményebb oldatfázis irányába terelő  $\pi$  **ozmózisnyomás** éppen megegyezik a vele ellentétes irányban ható, a megemelkedett folyadékszint miatt kialakuló  $\Delta h$  magasságú folyadék hidrosztatikai nyomásával.

$$\pi = \rho g \Delta h \quad (6.1.47)$$

ahol  $\rho$  az oldat sűrűségét jelenti.



**6.1.4 ábra:** Az ozmózisnyomás szemléltetéséhez

A továbbiakban olyan ozmotikus egyensúlyt vizsgálunk, amikor a féligáteresztő hártya egyik oldalán csak oldószer van. Az ozmotikus folyamat végére a féligáteresztő membránon át egyensúlyba kerül a  $p^\circ$  légköri nyomás alatt álló tiszta oldószer a  $\pi$  hidrosztatikai nyomással megnövelt  $p^\circ + \pi$  nyomású oldattal. Az egyensúly feltétele (állandó hőmérsékleten és légköri nyomáson), hogy a mindkét térfélben előforduló oldószer kémiai potenciálja azonos legyen:

$$\mu_1^0(T, p^\circ) = \mu_1(T, p^\circ + \pi, x_2) \quad (6.1.48)$$

ahol  $\mu_1^0(T, p^\circ)$  az oldószer ismert kémiai potenciálját jelöli az oldószerfázisban,  $\mu_1(T, p^\circ + \pi, x_2)$  pedig ugyanezt az oldatfázisban. Ily módon  $\mu_1$ -et meghatároztuk. Bontsuk szét a jobboldali kémiai potenciált egy hőmérséklet és nyomástól függő, valamint egy összetételtől függő tagra. Ekkor az egyensúly feltételeként kapjuk, hogy

$$\mu_1^0(T, p^\circ) = \mu_1^0(T, p^\circ + \pi) + \Delta\mu_1(x_2) \quad (6.1.49)$$

A tiszta oldószerre vonatkozó  $\mu_1^0(T, p^\circ)$  és  $\mu_1^0(T, p^\circ + \pi)$  kémiai potenciálok nem egyeznek meg, mivel a kémiai potenciál - a szabadentalpiához hasonlóan - függ a nyomástól is (lásd pl. (6.1.9)-es egyenlet). Ezt figyelembe véve a fenti egyenletet a következőképpen írhatjuk át:

$$\mu_1^0(T, p^\circ) = \mu_1^0(T, p^\circ) + \int_{p^\circ}^{p^\circ + \pi} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T dp + \Delta\mu_1(x_2) \quad (6.1.50)$$

Az egyszerűsítéseket elvégezve, valamint figyelembe véve azt, hogy a  $\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T = V_1$  parciális moláris térfogat elhanyagolható mértékben függ a nyomástól, ezért  $V_1$  kivihető az integrál jel elé. Az ozmózisnyomás és a kémiai potenciálváltozás kapcsolata:

$$\Delta\mu_1(x_2) = -\pi V_1 \quad (6.1.51)$$

Eszerint az ozmózisnyomás mérésével meghatározhatjuk az oldószer kémiai potenciál változásának mértékét az ugyanolyan hőmérsékletű és standard nyomású tiszta oldószerhez (röviden: standard állapothoz) képest. Igen fontos, hogy teljesen általános (fénomenologikus) leírást folytattunk, így az eredmény egyaránt alkalmazható ideális és nemideális oldatokra.

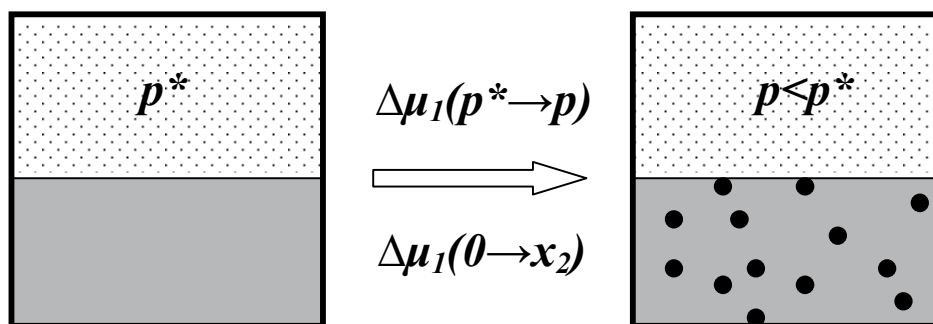
### **Gőznyomás**

Vizsgáljuk meg azt az esetet, amikor a kétkomponensű rendszer  $I$ -es jelű illékony oldószerből és  $2$ -es jelű nem illékony oldott anyagból áll. Ez azt jelenti, hogy az oldatfázis fölötti gőztérben csak oldószer-molekulák fordulnak elő. Hasonlítsuk össze az oldat  $p$  gőznyomását a oldószer  $p^*$  gőznyomásával. Most is abból indulunk ki, hogy a termodinamikai egyensúly szükséges feltétele a kémiai potenciálok egyenlősége. Ez most a mindkét fázisban egyidejűleg előforduló komponensek kémiai potenciáljának azonosságát jelenti. Mivel oldatok párolgásánál a gőztérbe csak az oldószer molekulái kerülnek, ezért a termodinamikai egyensúly feltételét az oldószer kémiai potenciáljával fogalmazhatjuk meg:

$$\mu_1^L(x_2) \equiv \mu_1^V(p) \quad (6.1.52)$$

ahol  $\mu_1^L(x_2)$  az oldószer oldatbeli kémiai potenciálját jelöli.  $\mu_1^V(p)$  pedig gőztérbeli kémiai potenciált. Amikor oldatot készítünk az oldószer kémiai potenciálja  $\Delta\mu_1^L(x_2)$ -el változik. Ugyanakkor a gőztér nyomása is megváltozik, a gőznyomás  $p^*$ -ról  $p$ -re változik. Ennek következtében a gőzfázis moláris szabadentalpiája (a továbbiakban kémiai potenciálja) is  $\Delta\mu_1^V(p^* \rightarrow p)$ -vel változik. Mivel az oldat minden egyes összetételénél a gőz- és a folyadékfázisban lévő oldószer kémiai potenciáljának meg kell egyeznie, ez a feltétel csak úgy teljesülhet, ha mindkét fázisban azonos mérvű a kémiai potenciálok változása:

$$\Delta\mu_1^L(x_2) \equiv \Delta\mu_1^V(p) \quad (6.1.53)$$



**6.1.5 ábra:** A gőznyomás csökkenés szemléltetéséhez,  $T = \text{állandó}$ .

A (6.1.53)-as összefüggés az illékony oldószer kémiai potenciál változásának meghatározására is szolgálhat, ha a gőznyomás olyan kicsi, hogy a gőzfázis tökéletes gáznak tekinthető. A gőzfázisban történő kémiai potenciálváltozás a gőznyomásoktól függ. A 1.4-es fejezetben megmutattuk, hogyan lehet kifejezni a tökéletes gáz moláris szabadentalpiáját (kémiai potenciálját) gőznyomásával. Állandó hőmérsékleten (1.4.44)-es összefüggés nyomán:

$$\Delta\mu_1^V(p) = RT \ln \frac{p}{p^*} \quad (6.1.54)$$

A fenti két egyenlet összevetéséből rögtön következik az illékony oldószer kémiai potenciálváltozását a gőztér nyomás csökkenése mutatja és méri:

$$\Delta\mu_1(x_2) = RT \ln \frac{p}{p^*} \quad (6.1.55)$$

A tiszta oldószer és az oldat gőznyomásának ismeretében tehát megmondhatjuk, hogy mennyit változott az oldószer kémiai potenciálja az oldatkészítés következtében.

### ***Forráspont emelkedés***

Nem illékony anyag oldódásával együtt járó gőznyomás csökkenés következtében megváltozik az oldat forráspontja. A forrás ugyanis ott következik be, ahol a gőztenzió eléri a külső nyomás értékét. Ez oldatokban a kisebb gőznyomás miatt csak az oldószer forráspontjánál magasabb hőmérsékleten történik meg. Forrási egyensúlyban a gőztérben lévő oldószer kémiai potenciáljának meg kell egyeznie az oldatbeli értékével.

$$\mu_1^{o,V}(T, p) = \mu_1^L(T, p, x_2) \quad (6.1.56)$$

Bontsuk szét a jobboldalon lévő kifejezést:

$$\mu_1^{o,V}(T, p) = \mu_1^{o,L}(T, p) + \Delta\mu_1(x_2) \quad (6.1.57)$$

A fenti egyenletekben  $\mu_1^{o,V}$  és  $\mu_1^{o,L}$  nem más, mint a gőzállapotú és folyadékállapotú tiszta oldószer moláris szabadentalpiája. A gőznyomás csökkenés miatt ( $p < p^*$ ) az oldószer standard kémiai potenciálja csak a túlhevített folyadék állapotában érheti el a standard nyomást. A (6.1.57)-es írjuk át:

$$\Delta\mu_1(x_2) = \mu_1^{o,V}(T, p) - \mu_1^{o,L}(T, p) = G_{m,1}^V - G_{m,1}^L = \Delta G_{m,1} \quad (6.1.58)$$

A halmazállapot változással kapcsolatos  $\Delta G_{m,1}$  moláris szabadentalpia változást felbonthatjuk a  $\Delta H_{m,1}$  párolgási-entalpia és a  $\Delta S_{m,1}$  párolgási-entrópia változás segítségével.

$$\Delta\mu_1(x_2) = \Delta H_{m,1} - T_{fp} \Delta S_{m,1} \quad (6.1.59)$$

ahol  $T_{fp}$  a forráspont. Használjuk ki azt, hogy az  $x_2 = 0$  esetben (ami megfelel a tiszta oldószernek)  $\Delta\mu_1 = 0$  és  $\Delta G_{m,1} = 0$ . E feltétel figyelembe vételével a moláris párolgási entrópiát kifejezhetjük a moláris párolgási entalpiával és az oldószer  $T_f^*$  forráspontjával.

$$\Delta S_{m,1} = \frac{\Delta H_{m,1}^{fp}}{T_{fp}^*} \quad (6.1.60)$$

Ha feltételezzük azt, hogy a moláris párolgási entrópia a forráspont szűk környezetében elhanyagolható módon függ a hőmérséklettől és az oldat összetételétől, akkor (6.1.60)-at (6.1.59)-be helyettesítve kapjuk, hogy

$$\Delta\mu_1(x_2) = \Delta H_{m,1}^{fp} \left( 1 - \frac{T_{fp}}{T_{fp}^*} \right) = - \frac{\Delta H_{m,1}^{fp}}{T_{fp}^*} \Delta T_{fp} \quad (6.1.61)$$

ahol  $\Delta T_{fp} = T_{fp} - T_{fp}^*$  a forráspont-emelkedés mértékét jelöli.

### ***Fagyáspont csökkenés***

Híg oldatok lehűtése során először csak az oldószer fagy meg. Ezt jóval alacsonyabb hőmérsékleten követi majd az oldott anyag kiválása. Ebben a fejezetben csak híg oldatok fagyáspontját vizsgáljuk, az oldószer fagyáspontja környezetében. Töményebb oldatok fagyási viselkedését bővebben a 6.4.2 fejezetben tárgyaljuk.

A fagyás olyan fázisátalakulás, amely során a  $T_{op}$  fagyásponton, vagy az olvadásponton az oldatból kifagyott oldószer egyensúlyban van az oldattal. A termodinamikai leírás a forrási egyensúlyhoz hasonlóan történik, azzal a különbséggel, hogy a forráspont helyett a fagyáspont, a moláris párolgási entalpia helyett meg a moláris fagyási entalpiaváltozást (a  $-\Delta H_{m,1}^{op}$  negatív

olvadáshőt) írjuk be. Termodinamikai egyensúlyban a kifagyott oldószer  $\mu_1^{o,S}(T, p)$  kémiai potenciáljának meg kell egyeznie az oldatbeli értékével, amit  $\mu_1(T, p, x_2)$ -vel jelölünk.

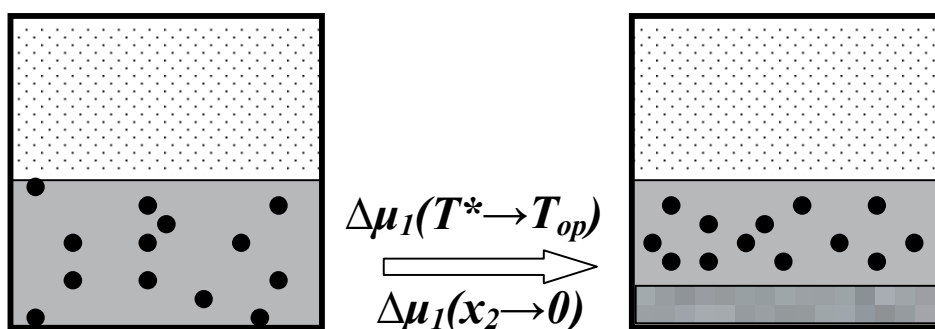
$$\mu_1^{o,S}(T, p) = \mu_1(T, p, x_2) \quad (6.1.62)$$

Bontsuk szét a jobboldalon lévő kifejezést:

$$\mu_1^{o,S}(T, p) = \mu_1^{o,L}(T, p) + \Delta\mu_1(x_2) \quad (6.1.63)$$

A fenti egyenletben  $\mu_1^{o,S}$  és  $\mu_1^{o,L}$  nem más, mint a szilárd halmazállapotú és a folyadékállapotú oldószer moláris szabadentalpiája ezért írhatjuk, hogy

$$\Delta\mu_1(x_2) = \mu_1^{o,S}(T, p) - \mu_1^{o,L}(T, p) = G_{m,1}^S - G_{m,1}^L = \Delta G_{m,1} \quad (6.1.64)$$



**6.1.6 ábra:** A fagyáspont csökkenés szemléltetéséhez. Az oldatból nem túl alacsony hőmérsékleten csak az oldószer fagy ki.

A halmazállapot-változással kapcsolatos  $\Delta G_{m,1}$  moláris szabadentalpia változást felbonthatjuk a  $\Delta H_{m,1}$  moláris fagyási entalpia- és  $\Delta S_{m,1}$  moláris fagyási entrópia változás segítségével.

$$\Delta\mu_1(x_2) = \Delta H_{m,1} - T_{op} \Delta S_{m,1} \quad (6.1.65)$$

Használjuk ki azt, hogy az  $x_2 = 0$  esetben (ami megfelel a tiszta oldószernek)  $\Delta\mu_1 = 0$  és  $\Delta G_{m,1} = 0$ . E feltétel figyelembe vételével a moláris fagyási entrópiát kifejezhetjük a moláris

fagyási entalpiával és az oldószer  $T_{op}^*$  fagyáspontjával. A moláris fagyási entalpiaváltozás helyett célszerűbb bevezetni ennek negatívját a moláris olvadási entalpiát (a  $-\Delta H_{m,1}^{op}$  negatív olvadáshőt):

$$\Delta S_{m,1} = \frac{\Delta H_{m,1}}{T_{op}^*} = -\frac{\Delta H_{m,1}^{op}}{T_{op}^*} \quad (6.1.66)$$

A fenti két egyenlet összevonásával megkapjuk a kémiai potenciálváltozás és a fagyáspontváltozás kapcsolatát.

$$\Delta\mu_1(x_2) = -\Delta H_{m,1}^{op} \left( 1 - \frac{T_{op}}{T_{op}^*} \right) = \frac{\Delta H_{m,1}^{op}}{T_{op}^*} \Delta T_{op} \quad (6.1.67)$$

ahol  $\Delta T_{op}$  az oldat  $T_{op}$  fagyási hőmérsékletének valamint a tiszta oldószer  $T_{op}^*$  fagyási hőmérsékletének a különbségét jelenti:  $\Delta T_{op} = T_{op} - T_{op}^*$ .

### 6.1.5 Az ozmózisnyomás, a gőznyomás, a fagyáspont és a forráspont változásának iránya

Az előző fejezetben felsorolt, a kémiai potenciálra vonatkozó eredmények általános, modelltől független eredmények, amelyeket a későbbiek során még sokszor felhasználunk.

A termodinamikai rendszer stabilitásának vizsgálatakor beláttuk, hogy oldatoknál a stabilitás feltételét az alábbi egyenlőtlenség fogalmazza meg:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2}\right) = \left(\frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial x_2}\right) < 0 \quad (6.1.68)$$

A fenti egyenlőtlenségből kiolvashatjuk, hogyan változnak az e fejezetben tárgyalt tulajdonságok az oldott anyag  $x_2$  koncentrációjának növelésével.

A (6.1.51)-es egyenlet alapján az ozmózisnyomásra kapjuk, hogy

$$\left(\frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial x_2}\right) = -\left(\frac{\partial \pi}{\partial x_2}\right) V_1 < 0 \quad \text{vagy} \quad \left(\frac{\partial \pi}{\partial x_2}\right) > 0 \quad (6.1.69)$$

Ebből következik, hogy az **oldott anyag koncentrációjának növelésével az ozmózisnyomás növekszik.**

A (6.1.55)-ös egyenlet alapján a gőznyomásra kapjuk, hogy

$$\left(\frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial x_2}\right) = RT \cdot \left(\frac{\partial \ln p}{\partial x_2}\right) = \frac{RT}{p} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial x_2}\right) < 0, \quad \text{vagy} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial x_2}\right) < 0 \quad (6.1.70)$$

A fenti egyenlőtlenség jobb oldalán lévő differenciálhányados csak negatív lehet. Ez azt jelenti, hogy az oldott anyag koncentrációjának növelésével a gőznyomásnak csökkennie kell. Más szavakkal **egy nem illékony anyag oldatának gőznyomása mindig kisebb, mint tiszta oldószerének gőznyomása.**

A (6.1.67)-es egyenlet alapján a forrásponttal kapcsolatos termodinamikai stabilitásból következik, hogy

$$\left(\frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial x_2}\right) = -\frac{\Delta H_m^{fp}}{T_{fp}^*} \cdot \left(\frac{\partial T_{fp}}{\partial x_2}\right) < 0, \quad \text{vagy} \quad \left(\frac{\partial T_{fp}}{\partial x_2}\right) > 0 \quad (6.1.71)$$

Mivel a moláris párolgási entalpia (moláris párolgáshő) csak pozitív lehet (a molekulák folyadékfázisból gőzfázisba történő kiszakításához energiát kell befektetni), ebből következik, hogy az oldott anyag koncentrációjának növelésével a forráspontnak nőni kell, azaz az **oldószer forráspontja mindig kisebb, mint az oldaté.**

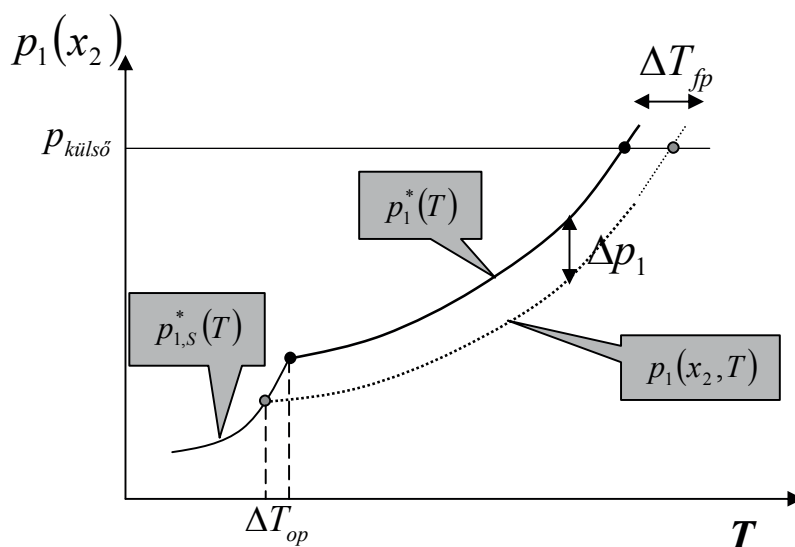
A fagyásponttal kapcsolatos termodinamikai stabilitásból következik, hogy



$$\left(\frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial x_2}\right) = \frac{\Delta H_m^{op}}{T_{op}^*} \cdot \left(\frac{\partial T_{op}}{\partial x_2}\right) < 0 \quad \text{vagy} \quad \left(\frac{\partial T_{op}}{\partial x_2}\right) < 0 \quad (6.1.72)$$

Mivel az olvadáshő mindig pozitív (a molekulák kristályrácsból történő kiszakításához energiát kell befektetni, ezért a fenti egyenlőtlenség csak akkor teljesül, ha a jobb oldalon álló derivált értéke negatív. Ez azt jelenti, hogy az **oldott anyag koncentrációjának növelésével a fagyáspont csökken.**

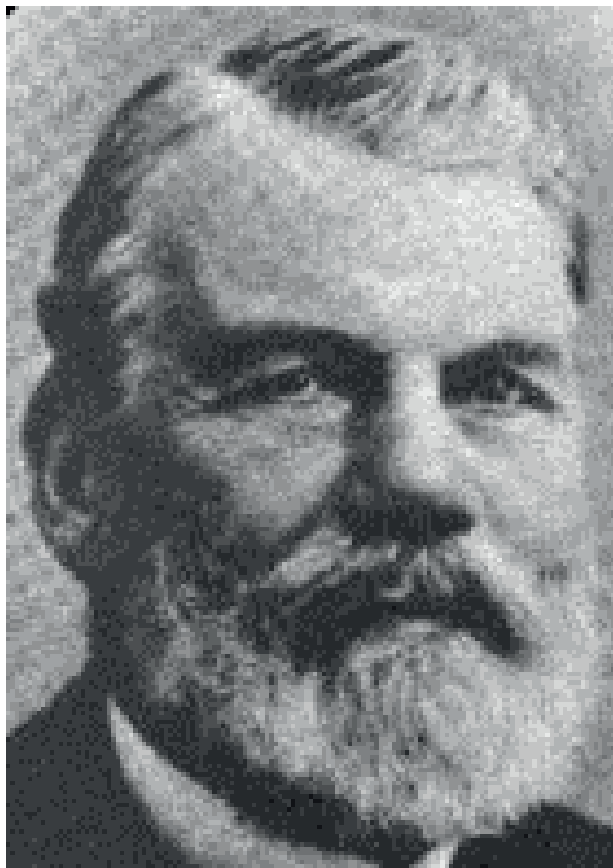
A fagyáspontra és forráspontra vonatkozó változások összefüggnek a gőznyomás megváltozásával. Mivel egy oldat gőznyomása ugyanazon hőmérsékleten mindig kisebb, mint a tiszta oldószeré ( $p_1(x_2) < p_1^*$ ), az oldat forráspontja, ami az a hőmérséklet, amelyen a gőznyomás eléri a külső nyomást, mindig magasabb, mint a tiszta oldószerének forráspontja ( $T_{fp}(x_2) < T_{fp}^*$ ).



**6.1.7 ábra:** Híg oldat gőznyomás-csökkenése, forráspont-emelkedése és fagyáspont-csökkenése.

A 6.1.7 ábra mutatja, hogy az oldat gőznyomásgörbéje (szaggatott vonal) alacsonyabban van, mint a tiszta oldószeré. A forráspont az a hőmérséklet, amelyet a külső nyomásnak megfelelő magasságban az abszcisszával párhuzamosan húzott egyenes metsz ki az oldószer, vagy az oldat gőznyomásgörbéjéből. Látjuk, hogy az oldat forráspontja magasabb.

Híg oldatoknál a fagyáspont elérésekor csak az oldószer fagy ki. A kifagyott oldószer gőznyomását az ábrán a  $p_{1,s}^*(T)$  görbe mutatja. Ebből következik, hogy az oldat gőznyomása alacsonyabb hőmérsékleten válik egyenlővé a szilárd fázis gőznyomásával. Az oldat alacsonyabb hőmérsékleten fagy meg, mint a tiszta oldószer.



***Francois-Marie Raoult (1830-1901) francia fizikokémikus***

*Raoult kezdetben fizika tanárként dolgozik több francia városban, majd 1867-től a kémiát tanít a grenoblei egyetemen. Összefüggést állít fel vegyületek molekulatömege és oldatainak fagyáspontja között. Ideális elegyek gőznyomásának koncentrációtól való függését a róla elnevezett törvény őrzi. 1890-ben megkapja a francia becsületrendet.*

## 6.2 Az ideális elegy és oldat

Egy elegyet, vagy oldatot akkor nevezzük ideálisnak, ha a keveredő anyagok molekulái közötti kölcsönhatás nem különbözik számottevően az egyes komponensek azonos molekulái közötti kölcsönhatástól, valamint a molekulák mérete közelítőleg azonos. E két feltétel teljesülése esetén fenn áll az alábbi két feltétel:

$$\Delta_e H = 0 \quad \text{és} \quad \Delta_e V = 0 \quad (6.2.1)$$

Az elegyedést nem kíséri sem hőeffektus, sem pedig térfogati kontrakció vagy dilatáció. Más szavakkal megfogalmazva, **ideális elegyekre jellemző, hogy térfogatuk és entalpiájuk additív módon tevődik össze a tiszta komponensek moláris térfogatából, ill. moláris entalpiájából.**

A kísérleti tapasztalatok szerint a (6.2.1)-es egyenletekkel megadott feltételek csak akkor teljesülnek, ha kémiai szempontból nagyon hasonló anyagokat elegyítünk. Az elegyképződés hajtóereje a szabadentalpia csökkenése.

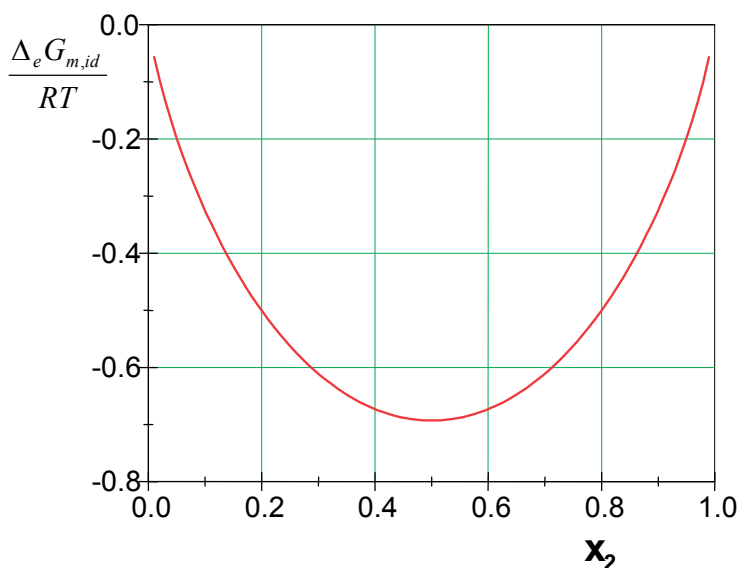
A molekuláris modellek között kitüntetett szerepe van az ideális elegymodellnek, amelyet viszonyítási alapnak tekintünk az elegyek viselkedésének megítélésénél. A reális elegyeket az ideális viselkedéséhez képest mutatott eltérések szerint osztályozzuk és próbáljuk molekuláris szinten megérteni az eltérés okát.

### 6.2.1 Az ideális elegy szabadentalpiája és komponenseinek kémiai potenciálja

A 2.2.2 fejezetben a tökéletes molekuláris szintű keveredéssel járó entrópia-növekedést határoztuk meg. Felhasználtuk az ideális elegy feltételét, azaz azt, hogy az elegyedő komponensek részecskéi közötti kölcsönhatás megegyezik az azonos részecskék közötti kölcsönhatással. Ebben az esetben az elegyedés nem jár energiaváltozással. Ha a komponensek molekula-térfogata sem különbözik számottevően, és az elegy térfogata megegyezik a tiszta komponensek térfogatának az összegével ( $\Delta_e V = 0$ ), akkor az elegyedés (keveredés) nem jár entalpiaváltozással, azaz az elegyedési entalpia értéke zérus ( $\Delta_e H = 0$ )<sup>1</sup>. Ebből következik, hogy a moláris elegyedési szabadentalpiát a moláris elegyedési entrópia  $-T$ -szerese adja meg:

$$\Delta_e G_{m,id} = -T\Delta_e S_{m,id} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (6.2.2)$$

Ezek után nem meglepő, hogy a moláris elegyedési szabadentalpia értéke negatív a teljes összetétel tartományban.



**6.2.1 ábra:** Az ideális elegy  $RT$  egységben mért moláris elegyedési szabadentalpiája az összetétel függvényében

Az is látszik a 6.2.1-es ábrán bemutatott függvényen, hogy  $\Delta_e G_{m,id}(x_2)$  kielégíti a (6.1.46)-os egyenlőtlenséggel megfogalmazott stabilitási kritériumot. Ebből következik, hogy hasonló méretű és molekulaszervezetű anyagok korlátlan elegyedése termodinamikai értelemben kedvező folyamat. Ha nem egy mólnyi elegyet vizsgálunk, akkor az elegyedési szabadentalpia értéke:

$$\Delta_e G_{id} = -T\Delta_e S_{id} = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (6.2.3)$$

<sup>1</sup> A (6.3.2)-es egyenlet mutatja, hogy milyen hatása van az elegyedési térfogatnak az elegyedési entalpiára.

A fenti egyenlet alapján megadhatjuk az ideális elegy szabadentalpiáját:

$$G_{id} = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) + (n_1 G_{1,m}^* + n_2 G_{2,m}^*) \quad (6.2.4)$$

ahol a csillag a tiszta anyagokat jelöli.

Az elegy mindegyik összetevőjéhez hozzárendelhetjük a kémiai potenciált, amely az elegy szabadentalpiájának parciális moláris mennyisége. Képezzük az 1-es jelű komponens kémiai potenciálját:

$$\mu_1 = \left( \frac{\partial G_{id}}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} = RT \frac{\partial}{\partial n_1} (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) + G_{1,m}^* \quad (6.2.5)$$

Az  $n_1$  szerinti deriválást hosszadalmassá teszi az, hogy a móltörtek is függenek  $n_1$ -től. A fenti művelet elvégzése helyett más utat követünk. Vegyük észre, hogy a fenti egyenlet jobb oldala az ideális elegy konfigurációs entrópiájának  $-T$  szerese. Ennek megfelelően írjuk át a fenti összefüggést:

$$\mu_1 = G_{1,m}^* - T \left( \frac{\partial S_{konfig}}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} \quad (6.2.6)$$

Használjuk ki az entrópia statisztikus értelmezésekor tanultakat. Ennek érdekében először térjünk át moláris mennyiségről molekulaszámra. Ekkor  $n_1$  helyett  $N_1 / N_{Av}$ -ot írhatunk. Ezután idézzük fel az entrópia és a termodinamikai valószínűség (2.2.25)-ös egyenlettel megadott kapcsolatát:

$$\left( \frac{\partial S_{konfig}}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} = k_B N_{Av} \left( \frac{\partial \ln W_{1,2}}{\partial N_1} \right)_{T,p,N_2} = R \left( \frac{\partial \ln W_{1,2}}{\partial N_1} \right)_{T,p,N_2} \quad (6.2.7)$$

ahol  $W_{1,2}$  az elegy termodinamikai valószínűségét (a mikroállapotok számát) jelöli. Fejezzük ki a termodinamikai valószínűség logaritmusának differenciálhányadosát a differenciahányados határértékeként:

$$\left( \frac{\partial \ln W}{\partial N_1} \right) = \lim_{\Delta N_1 \rightarrow 0} \frac{\ln W(N_1 + \Delta N_1) - \ln W(N_1)}{\Delta N_1} \quad (6.2.8)$$

A (2.1.12)-es összefüggés felhasználásával átírhatjuk a fenti egyenletet jobb oldalán álló kifejezést:

$$\lim_{\Delta N_1 \rightarrow 0} \frac{\ln W(N_1 + \Delta N_1) - \ln W(N_1)}{\Delta N_1} = \lim_{\Delta N_1 \rightarrow 0} \frac{\Delta N_1 \ln \left( \frac{N}{N_1} \right)}{\Delta N_1} = -\ln \left( \frac{N_1}{N} \right) \quad (6.2.9)$$

A fentiekből következik, hogy az ideális elegy 1-es komponense parciális moláris entrópiájának konfigurációs része:

$$\left( \frac{\partial S_{\text{konfig}}}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_{j \neq 1}} = -R \ln x_1 \quad (6.2.10)$$

Ezt behelyettesítve a (6.2.6)-os egyenletbe megkapjuk a kémiai potenciált:

$$\mu_1 = G_{1,m}^* + RT \cdot \ln x_1 \quad (6.2.11)$$

Standard állapotban a tiszta komponens  $G_{1,m}^*$  moláris szabadentalpiáját jelöljük  $\mu_1^0$ -el. Ezt figyelembe véve az ideális oldat, vagy elegy 1-es komponensének kémiai potenciálját az alábbi kifejezéssel adhatjuk meg:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \cdot \ln x_1 \quad (6.2.12)$$

A  $\mu_1^0$  mennyiséget **standard kémiai potenciálnak** nevezzük, amely a  $x_1 = 1$ -es koncentrációhoz, azaz a tiszta 1-es komponenshez tartozó kémiai potenciált jelöli. A 6.2.2 fejezetben látni fogjuk, hogy  $\mu_1^0$  nem minden esetben egyezik meg az 1-es komponens moláris szabadentalpiájával.

Ha elegyet készítünk, akkor a komponensek kémiai potenciálja megváltozik:  $\mu_1^0 \rightarrow \mu_1$ . E változás mértékének jellemzésére vezessük be az alábbi különbséget (állandó  $p^o$  nyomáson és  $T$  hőmérsékleten):

$$\Delta\mu_1 = \mu - \mu_1^0 = RT \ln x_1 = RT \ln(1 - x_2) \quad (6.2.13)$$

A kémiai potenciál  $\Delta\mu_1$ -el jelölt megváltozása fontos mennyiség, mivel ez tartalmazza a koncentrációtól való függést. Hasonlóképpen adhatjuk meg a másik komponens kémiai potenciáljának megváltozását az elegyedés hatására:

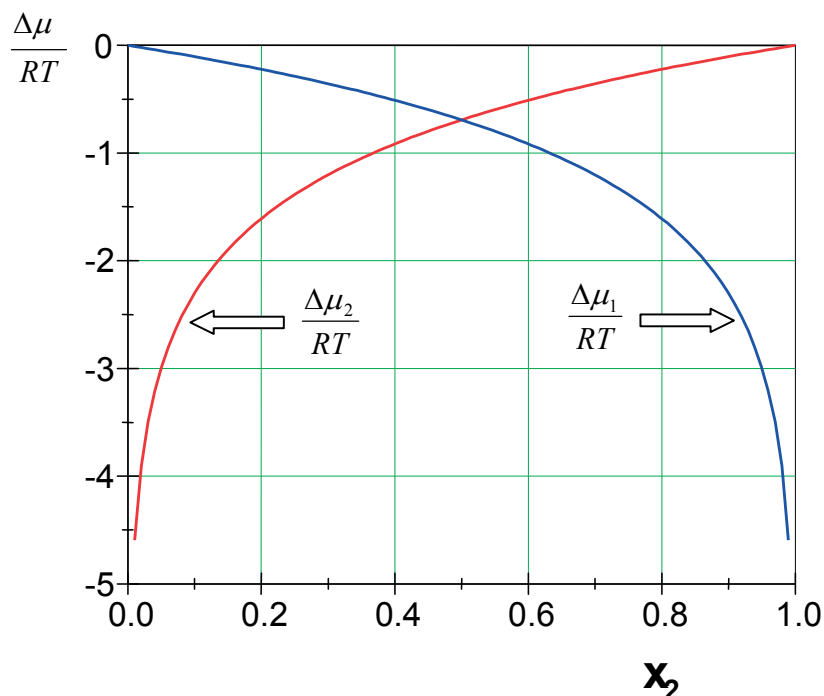
$$\Delta\mu_2 = RT \ln x_2 \quad (6.2.14)$$

A 6.2.2-es ábrán mutatjuk be a kémiai potenciálok változásának összetételtől való függését. Az egyes komponensek valóságos kémiai potenciálját könnyen megkaphatjuk  $\Delta\mu_1$ , ill.  $\Delta\mu_2$  változásokból, mivel definíciószerűen  $\Delta\mu_1 = \mu_1 - \mu_1^0$ , ezért írhatjuk, hogy

$$\mu_1 = \mu_1^0(T, p) + \Delta\mu_1(T, x_2) \quad (6.2.15)$$

Hasonló összefüggést írhatunk fel a 2-es komponens kémiai potenciáljára is. Vegyük észre, hogy a kémiai potenciál (6.2.15) szerinti felbontásával különválasztottuk a hőmérsékletnek és a

nyomásnak a hatását a koncentrációváltozás következményétől.  $\mu_1^0$  a hőmérséklettől és a nyomástól függ, míg  $\Delta\mu_1$  a lineáris hőmérsékletfüggésen kívül a koncentrációváltozással kapcsolatos rész.



**6.2.2 ábra:**  $RT$  egységben ábrázolt kémiai potenciálok a 2-es jelű komponens móltörtjének függvényében. A bemutatott mennyiségek az ideális elegyre vonatkoznak

A kémiai potenciál (6.2.15) szerinti felbontása teljesen általános, nem függ attól, hogy melyik elegymodellt használjuk.

Érdemes megjegyezni, hogy ideális elegyben a kémiai potenciált a tiszta komponensre jellemző  $\mu_1^0$ -on kívül, egyedül a móltört határozza meg, független a többi komponens anyagi minőségétől és termodinamikai tulajdonságaitól.

Vizsgáljuk meg az ideális elegy termodinamikai stabilitását. A 6.2.2 ábrán látható, hogy az oldószer kémiai potenciálja a teljes összetétel tartományban monoton csökken az oldott anyag koncentrációjának növelésével. Ez a függés kielégíti az (1.6.32)-es stabilitási feltételt, azaz ideális elegyek minden összetételnél létezhetnek.

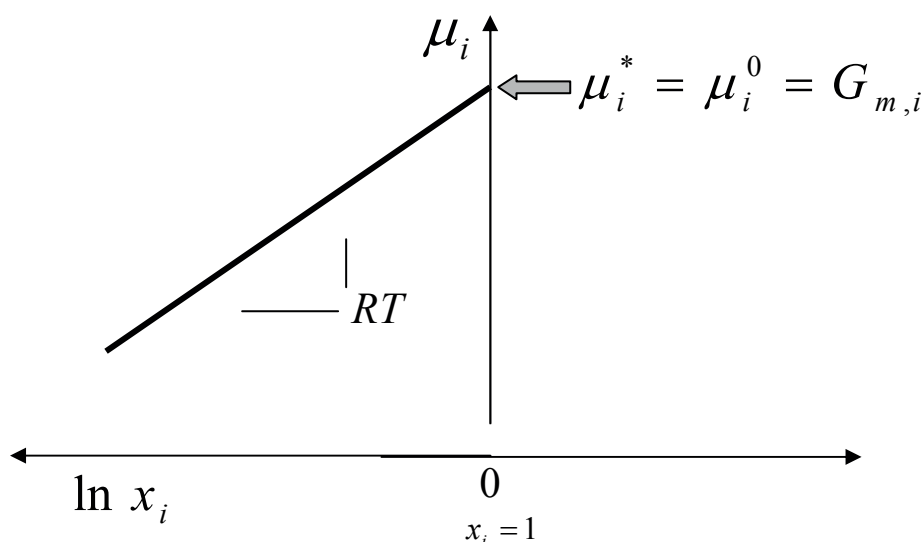
### 6.2.1.1 A standard kémiai potenciál

Az előző fejezetben az ideális oldat  $i$ -vel jelölt komponenseinek kémiai potenciáljára kaptuk, hogy:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \quad (6.2.16)$$

A fenti kifejezés szerint, ha  $\mu_i$ -et  $\ln x_i$  függvényében ábrázoljuk, akkor olyan egyenest kapunk, amelynek meredeksége  $RT$ . A függvénynek természetesen csak a negatív tartományban van értelme, mivel a móltört csak egy, vagy egynél kisebb értéket vehet fel. A  $\mu_i - \ln x_i$  függvénykapcsolat alapján három esetet különböztethetünk meg:

- A fenti egyenlet a teljes összetétel tartományban érvényes, azaz egyaránt megvalósítható az  $x_i \rightarrow 1$  vagy az  $x_i \rightarrow 0$  határeset. Ez azt jelenti, hogy kétkomponensű oldatnál, vagy elegynél az  $i$ -vel jelölt komponensből egyaránt készíthető tetszőlegesen híg, vagy tömény oldat. Az  $x_i = 1$  esetben, a kémiai potenciál a tiszta anyag moláris szabadentalpiájával egyezik meg.  $\mu_i^* = \mu_i^0 = G_{m,i}$

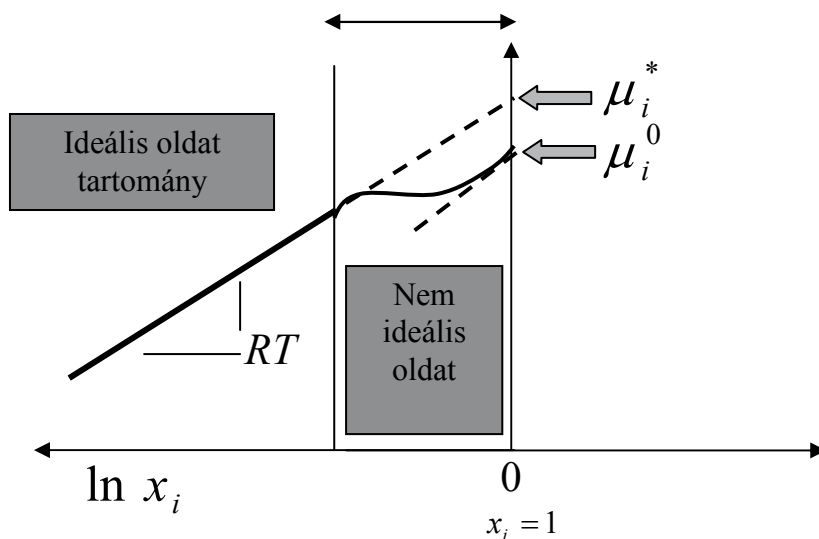


**6.2.3 ábra:** Az ideális oldat  $i$ -vel jelölt komponensének kémiai potenciálja az összetétel logaritmusának függvényében

- A második eset annak felel meg, amikor az oldat, vagy az elegy a teljes összetétel tartományban létezik, de a (6.2.16)-os egyenlet csak a híg tartományban érvényes. Az  $x_i = 1$  tengelyhez csak "távolról extrapolálhatunk", ahogy ezt a 6.2.4-es ábra mutatja. Azt a koncentráció tartományt, ahol még teljesül (6.2.16)-os egyenlet által megadott feltétel, **ideális híg oldat** tartománynak nevezzük. Azoknál a koncentrációknál, ahol az eltérés jelentős, az oldat **nemideális viselkedésű**. Az extrapolált  $\mu_i^0$  érték ugyanis nem egyezik meg a tiszta komponens  $\mu_i^0 = G_{m,i}$  moláris szabadentalpiájával  $\mu_i^* \neq \mu_i^0$ . Ebben az esetben  $\mu_i^0$  **nem valóságos, hanem hipotetikus érték**. Megjegyezzük, hogy a  $x_i = 1$  közeli összetétel tartományban az

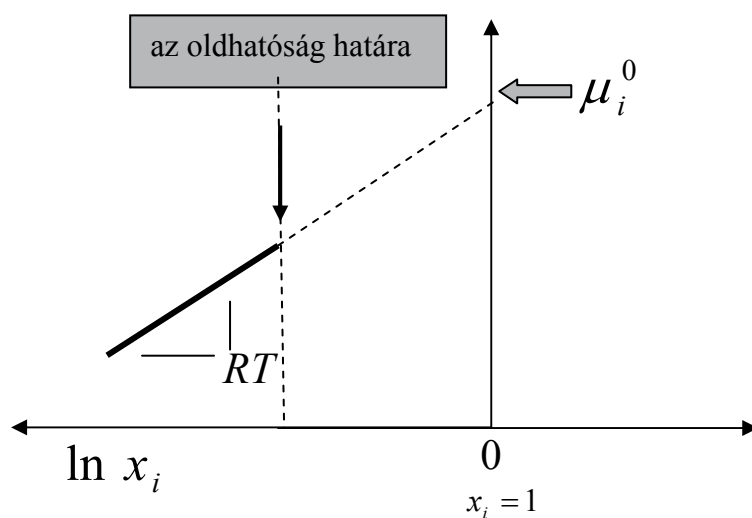


$\mu_i - \ln x_i$  függvény kapcsolat szintén lineáris, de az egyenes meredeksége nem  $RT$ , hanem ettől eltérő érték. Erről az esetről bővebben az 6.3.1.2 fejezetben lesz szó.



**6.2.4 ábra:** Nemideális oldatban, vagy elegyben az 1-es komponens kémiai potenciáljának függése az összetétel logaritmusától.

- A harmadik csoportot azok az oldatok képezik, amelyek nem állíthatók elő a teljes koncentráció tartományban. Gondoljunk például arra, hogy az  $i$  indexszel most a D-glükózt jelöljük, annak vizes oldatában. A D-glükóz nem elegyíthető a vízzel tetszőleges mértékben. Az oldhatóság határt szab a telített oldat koncentrációjának. Ennél töményebb oldatot nem lehet készíteni, azaz nem valósítható meg az  $x_i \rightarrow 1$  határeset. Az  $x_i = 1$ -es tengelyhez most is csak távolról extrapolálhatunk. Ebben az esetben is igaz, hogy az extrapolált  $\mu_i^0$  érték nem egyezik a szilárd komponens  $\mu_i^o = G_{m,i}$  moláris szabadentalpiájával  $\mu_i^* \neq \mu_i^o$ .



**6.2.5 ábra:** Korlátozott oldhatóságú anyag kémiai potenciáljának függése az összetétel logaritmusától.

A továbbiakban a standard kémiai potenciált minden esetben  $\mu_i^o$ -vel jelöljük.

## 6.2.2 Híg ideális oldatok tulajdonságai

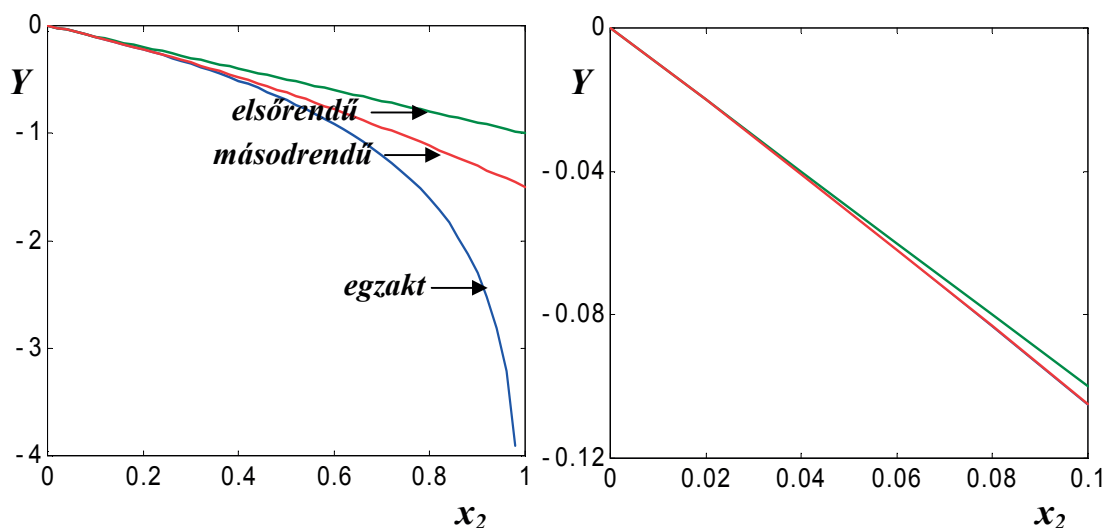
Az előző fejezetben meghatároztuk, hogyan függ az ideális oldat tetszőleges komponensének kémiai potenciálja az összetételtől. Az előző fejezetben ezt a kémiai potenciálváltozást kifejeztük a különféle mérhető mennyiségekkel. A továbbiakban híg oldatokat tulajdonságait vizsgáljuk. Nehéz és talán nem is lehet pontosan definiálni, hogy mit is tekintünk híg oldatnak. Ez a probléma a későbbiek során még többször előjön, most maradjunk egyelőre csak abban, hogy híg oldatnak az olyan oldatot tekintjük, amelyben az oldott anyag mennyisége jóval kisebb, mint az oldószerének mennyisége. Móltörttel megfogalmazva ezt így lehet:  $x_2 \ll 1$ . Az oldószer kémiai potenciálja az összetétel logaritmusával arányos. Híg oldatoknál ezt logaritmus függvényt közelíthetjük a (0.15)-el megadott sorfejtett változatával.

$$\ln(1 - x_2) \cong -x_2 - \frac{1}{2}x_2^2 + \dots + \quad (6.2.17)$$

Természetesen a sorbafejtéssel elmehetünk a magasabb rendű tagokig is. A móltört értéke dönti el, hogy ezzel a közelítéssel mekkora hibát vétünk. Ha pl.  $x_2 = 0.01$ , akkor a második tag már két nagyságrenddel kisebb, a harmadik meg 4 nagyságrenddel lenne kisebb. A pontosságra való törekvésünk dönti el, hogy a sorfejtéssel hányadik tagnál állunk meg. Híg oldatoknál a kémiai potenciálváltozást kifejezhetjük, mint

$$\Delta\mu_1 = RT \ln x_1 = RT \ln(1 - x_2) \cong -RTx_2 - \frac{RT}{2}x_2^2 + \dots + \quad (6.2.18)$$

A 6.2.6 ábrán hasonlítjuk össze a kémiai potenciál függvények eredeti és közelítő formáját.



**6.2.6 ábra:** Az  $RT$  egységben mért kémiai potenciál-változás az oldott anyag móltörtjének függvényében. Az ábrán  $Y$  mennyiség  $\Delta\mu_1 / RT$ -t jelöli.

A baloldali ábrán látszik, hogy  $x_2 < 0.2$  móltört tartományban már minimális a különbség a logaritmikus, és sorbafejtett változatok között. A jobb oldali ábrán ugyanezeket a függvényeket látjuk, sokkal nagyobb felbontásban. Ezen csak két függvényt látunk, mert az eredeti logaritmikus függvényt ebben a tartományban teljesen lefedti a másodrendig sorbafejtett közelítés. Azt is megállapíthatjuk, hogy a  $x_2 < 0.05$  móltört tartományban már az első rendű sorfejtés is igen jó közelítést ad. A továbbiakban ezt a tartományt tekintjük a híg oldat tartománynak.

A kémiai potenciálváltozást a koncentráció függvényében tehát az alábbi összefüggéssel adhatjuk meg:

$$\Delta\mu_1(x_2) \cong -RTx_2 \quad (6.2.19)$$

Ezt az eredményt fogjuk a továbbiakban felhasználni híg oldatok fizikai kémiai tulajdonságainak jellemzésénél. Vegyük észre, hogy a kémiai potenciálváltozást kifejező összefüggésében nem szerepel olyan mennyiség, amely az oldószer minőségére utalna, továbbá, azt hogy a változás mértékét egyes-egyedül a molekulák száma határozza meg.

### 6.2.2.1 Híg ideális oldatok ozmózisnyomása

Felidézve a kémiai potenciál kapcsolatát az ozmózisnyomással, (6.1.51)-es egyenlet, megadhatjuk híg oldatok ozmózisnyomásának függését a koncentrációtól:

$$\Delta\mu_1(x_2) = -\pi_{id}V_1 \cong -RTx_2 \quad (6.2.20)$$

Ennek átrendezésével kapjuk, hogy a híg oldat tartományban az ozmózisnyomás a koncentráció lineáris függvénye:

$$\pi_{id}(x_2) = \frac{RT}{V_1} x_2 \quad (6.2.21)$$

Az is kiolvasható a fenti **van't Hoff törvénynek** nevezett összefüggésből, hogy az ozmózisnyomás csak az oldott anyag móltörtjétől függ, az oldott anyag minőségére utaló mennyiséget nem tartalmaz. Híg oldatoknál a móltörtre nézve is tehetünk közelítéseket. Mivel az oldott anyag mennyisége ( $n_2$ ) mólokban kifejezve sokkal kevesebb, mint az oldószeré ( $n_1$ ) ezért írhatjuk, hogy

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cong \frac{n_2}{n_1} \quad (6.2.22)$$

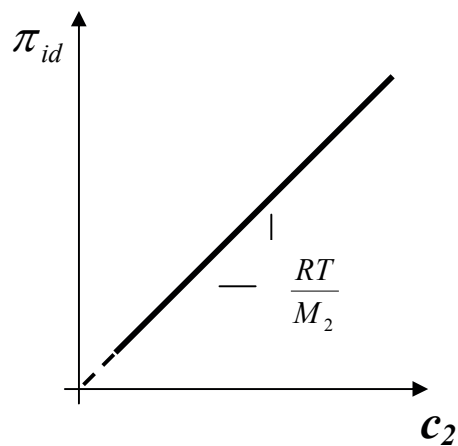
Mivel  $n_1V_1$  gyakorlatilag az oldat  $V$  térfogatával egyezik meg, a móltört helyett bevezethetjük a  $g/l$ -ben kifejezett koncentrációt, amelyet  $c_2$ -vel jelölünk:

$$c_2 = \frac{m_2}{V} \cong \frac{n_2 \cdot M_2}{n_1 V_1} = \frac{M_2}{V_1} \cdot x_2 \quad (6.2.23)$$

ahol  $m_2$  az oldott anyag tömegét,  $M_2$  pedig a molekulatömegét jelöli. A fenti egyenletből kifejezhetjük  $n_2/n_1$ -et, majd ezt behelyettesítve (6.2.21)-be, valamint az ozmózisnyomás kifejezésébe, akkor kapjuk, hogy

$$\pi_{id} = \frac{RT}{M_2} c_2 \quad (6.2.24)$$

Látható, hogy az ozmózisnyomás - azonos koncentráció mellett - fordítottan arányos a molekulatömeggel. Minél nagyobb a molekulatömeg, annál kisebb az ozmózisnyomás. A 6.2.7-es ábrán mutatjuk be az ozmózisnyomás koncentrációtól való függését. Az ozmózisnyomás koncentrációtól való függése lehetőséget ad az oldott anyag molekula-tömegének meghatározására. Ezt a módszert, főként technikai nehézségek miatt, csak nagy molekulájú anyagok molekulatömegének meghatározására használják. Reális oldatok ozmózisnyomásáról a 6.4.2 fejezetben lesz szó.



**6.2.7 ábra:** Ideális oldat ozmózisnyomásának koncentrációtól való függése a van't Hoff törvény alapján

### 6.2.2.2 Híg ideális oldatok forráspontja és fagyáspontja

Az ideális viselkedésű híg oldatokra vonatkozó (6.1.61)-es összefüggéssel megkaphatjuk a forráspont emelkedésre vonatkozó végeredményt:

$$\Delta\mu_1(x_2) = -RT_{fp}x_2 = -\frac{\Delta H_m^{fp}}{T_{fp}^*}\Delta T_{fp} \quad (6.2.25)$$

Ebből kifejezhetjük a forráspont emelkedés mértékét:

$$\Delta T_{fp}^{id} = \frac{RT_{fp}^{*2}}{\Delta H_{m,1}^{fp}}x_2 \quad (6.2.26)$$

Az átalakításnál kihasználtuk azt, hogy mivel  $\Delta T_{fp}^{id} \ll T_{fp}^*$  ezért  $T_{fp}T_{fp}^*$  jó közelítéssel  $T_{fp}^{*2}$ -tel helyettesíthető.

A szakirodalomban a forráspont emelkedés leírásánál a móltört helyett igen gyakran az oldott anyag molalitását ( $m_2$ ) használják. A molalitás 1000 g oldószerben oldott anyag mennyiségét jelenti mólokban kifejezve. A móltört és a molalitás közötti kapcsolat meghatározása érdekében vegyük figyelembe, hogy  $n_1 = 1000/M_1$ , ahol  $M_1$  az oldószer molekulatömegét jelenti. Híg oldatoknál a móltört és a molalitás kapcsolata tehát:

$$x_2 \cong \frac{n_2}{n_1} = \frac{m_2}{\frac{1000}{M_1}} = \frac{m_2 \cdot M_1}{1000} \quad (6.2.27)$$

A forráspont emelkedés molalitással kifejezve:

$$\Delta T_{fp}^{id} = \left( \frac{RT_{fp}^{*2}}{\Delta H_{m,1}^{fp}} \cdot \frac{M_1}{1000} \right) \cdot m_2 = K_{eb} \cdot m_2 \quad \Delta T_{fp}^{id} = T_{fp} - T_{fp}^* > 0 \quad (6.2.28)$$

A  $K_{eb}$  mennyiséget **ebullioszkópos együtthatónak** nevezzük. Ennek értéke kiszámítható az oldószer molekulatömegének, forráspontjának és moláris párolgáshőjének ismeretében. Néhány anyag ebullioszkópos állandóját a 6.4 táblázatban adjuk meg.

Hasonló módon tárgyalható a fagyáspontcsökkenés is, azzal a különbséggel, hogy ebben az esetben  $\Delta H_m$  a fagyási entalpiaváltozást (a negatív olvadáshőt) jelenti, és a  $T_{op}^*$  hőmérséklet az olvadáspontra vonatkozik.

A  $\Delta T_{op}^{id}$  fagyáspontcsökkenés (6.2.28)-hoz hasonlóan írható. Ideális oldatoknál:

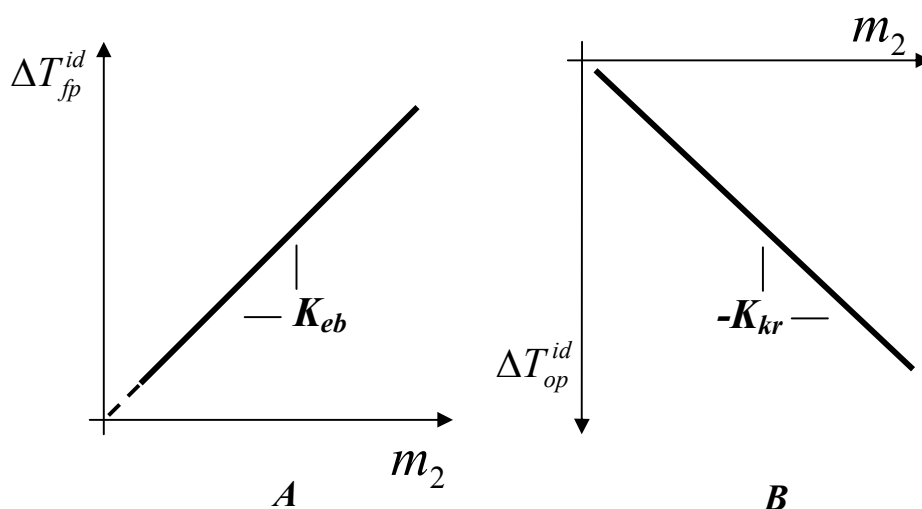
$$\Delta T_{op}^{id} = \left( \frac{RT_{op}^{*2}}{\Delta H_{m,1}^{op}} \cdot \frac{M_1}{1000} \right) \cdot m_2 = -K_{kr} \cdot m_2 \quad \Delta T_{op}^{id} = T_{op} - T_{op}^* < 0 \quad (6.2.29)$$

ahol  $K_{kr}$ -t krioszkópos együtthatónak nevezik. Értéke kiszámítható az oldószer molekula-tömegéből, fagyáspontjából és moláris olvadáshőjéből.

**6.4 Táblázat:** Néhány oldószer ebullioszkópos és krioszkópos állandója  $\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  egységben

oldószer	ebullioszkópos állandó	krioszkópos állandó
víz	0,512	1,86
benzol	2,63	5,08
etanol	1,22	2,1
széntetraklorid	5,22	31,8

A fagyáspontcsökkenés és a forráspont emelkedés híg oldatoknak olyan tulajdonságai, amelyeket adott oldószer esetén az oldott anyag molekuláinak száma és nem anyagi minősége határozza meg. A 6.2.8 ábrán mutatjuk be ideális oldatok forráspont emelkedésének és fagyáspontcsökkenésének az összetételtől való függését. Mind az ebullioszkópos, mind pedig a krioszkópos együtthatókat táblázatokban adják meg.



**6.2.8 ábra:** Ideális oldatok forráspont emelkedésének (A) és fagyáspontcsökkenésének (B) függése a molalitástól

Térjünk át olyan koncentrációra, amely megadja 1000 g oldószerben lévő anyag mennyiségét grammokban kifejezve. Jelöljük ezt a koncentrációt  $c_s$ -el. Ennek kapcsolata a molalitással:  $m_2 = c_s / M_2$ . Helyettesítsük be a  $c_s$  koncentrációt a (6.2.28)-as és (6.2.29)-es egyenletekbe. Ezek után képezzük  $\Delta T_{op} / c_s$  és a  $\Delta T_{fp} / c_s$  hányadost.

$$\frac{\Delta T_{fp}}{c_s} = \frac{K_{eb}}{M_2} \qquad \frac{\Delta T_{op}}{c_s} = -\frac{K_{kr}}{M_2} \qquad (6.2.30)$$

A fenti összefüggések segítségével meghatározhatjuk az oldott anyag molekulatömegét.

Reális oldatok és elegyek tulajdonságait a 6.4.2-es fejezetben tárgyaljuk. Látni fogjuk, hogy az ideális oldatokra levezetett összefüggések reális rendszereknél is hasznosnak bizonyulnak.



### 6.2.3 Ideális oldatok és elegyek gőznyomása

Gőz-folyadék egyensúlyok között különbséget teszünk aszerint, hogy a gőztérben hány komponens található. Kétkomponensű rendszereknél alapvetően két esetet különböztethetünk meg. Ezek közül az első, amikor a két komponens közül, csak az egyik jut ki a gőztérbe. Ez az eset felel meg a kis tenziójú szilárd anyagok oldatainak. A folyadék fázis felett lévő gőztér nyomását a párolgó komponens, az oldószer tenziója és koncentrációja határozza meg.

A másik esetenél, illékony folyadékok elegyeinél, mind a két komponens megtalálható a gőztérben. A gőznyomás az egyes komponensek parciális nyomásaiból tevődik össze. A továbbiakban vizsgáljuk meg a gőznyomás és az összetétel kapcsolatát. Vizsgálatunkat kezdjük olyan kétkomponensű rendszerrel, amely csak az 1-es jelű illékony oldószerből, és 2-es jelű nem illékony (vagy elhanyagolható tenziójú) komponensből áll. Az oldatfázis fölötti gőztérben csak oldószer-molekulák fordulnak elő. A 6.1.4 fejezetben a (6.1.55)-ös egyenlettel megadtuk az oldószer kémiai potenciál-változásának a kapcsolatát a gőznyomással:

$$\Delta\mu_1(x_2) = RT \ln x_1 = RT \ln \frac{p_1}{p_1^*} \quad (6.2.31)$$

A fenti egyenletből rögtön következik az ideális oldat gőznyomása és koncentrációja közötti kapcsolat.

$$p_1 = x_1 \cdot p_1^* = p_1^*(1 - x_2) \quad (6.2.32)$$

Ezt a koncentrációtól való lineáris függést **Raoult-törvénynek** nevezik. A Raoult törvény szerint a  $p/p^*$  **relatív gőznyomás** az  $x_2$  összetétel függvényében egy negatív meredekségű egyenes szerint változik. Ezt a függést a 6.2.9-es ábra mutatja.

Ha az elegy mindkét komponense illékony, akkor a (6.2.32)-es egyenlettel megfogalmazott összefüggést mindkét komponensre nézve fel kell írni. Ekkor

$$p_1 = x_1 \cdot p_1^* \quad p_2 = x_2 p_2^* \quad (6.2.33)$$

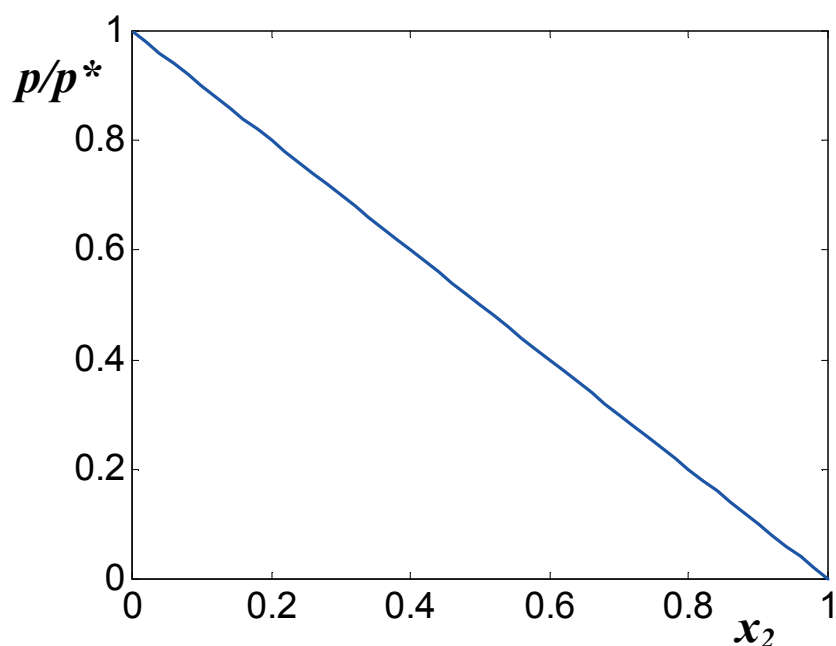
Most már  $p_1$  és  $p_2$  parciális gőznyomásokat jelöl, mert a teljes  $P$  gőznyomás a komponensek parciális nyomásainak összege:

$$P(x_2) = p_1 + p_2 = x_1 p_1^* + x_2 p_2^* = p_1^* - x_2(p_1^* - p_2^*) = p_2^* - x_1(p_2^* - p_1^*) \quad (6.2.34)$$

A fenti összefüggés alapján megállapíthatjuk, hogy elegy össznyomása is lineárisan változik a folyadék fázisbeli összetétel függvényében. Az egyenes a  $p_1^*$  és a  $p_2^*$  tiszta komponensekhez tartozó gőznyomás értékeket köti össze, ahogy azt a 6.2.9-es ábrán szemléltetjük. A (6.2.34)-es egyenletet **általános Raoult törvénynek** nevezzük.

A lineáris gőznyomás – a folyadék fázisbeli összetétel kapcsolat az ideális viselkedés egyik jellemzője, ezért gyakran mondjuk azt, ha a tenzió a folyadék fázisbeli összetétel függvényében lineárisan változik, akkor az oldat, vagy elegy ideális viselkedésének tekinthető. Ideális elegyek gőzének összetétele mindig eltér a vele egyensúlyban lévő folyadékok

összetételétől. Ez alól csak azok az igen ritkán előforduló elegyek kivételek, amelyek komponenseinek tiszta állapotban azonos a gőznyomása, vagyis  $p_1^* = p_2^*$ .



**6.2.9 ábra:** A relatív gőznyomás változása az összetétel függvényében a Raoult törvény alapján. A gőztérben csak az egyik komponens található.

A gőztér és a folyadékfázis összetételében mutatkozó különbség meghatározásánál induljunk ki abból, hogy ha az egyik komponens móltörtje a  $P$  nyomású gőzben  $y_1$ , akkor ezen komponens parciális nyomása  $p_1 = y_1 P$ . A  $p_1$  parciális gőznyomás - a Raoult törvény felhasználásával - kifejezhető az elegyösszetétel segítségével is, mivel  $p_1 = x_1 p_1^*$ . A parciális nyomások viszonyára tehát azt írhatjuk, hogy

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{y_1}{y_2} = \frac{x_1}{x_2} \frac{p_1^*}{p_2^*} \quad (6.2.35)$$

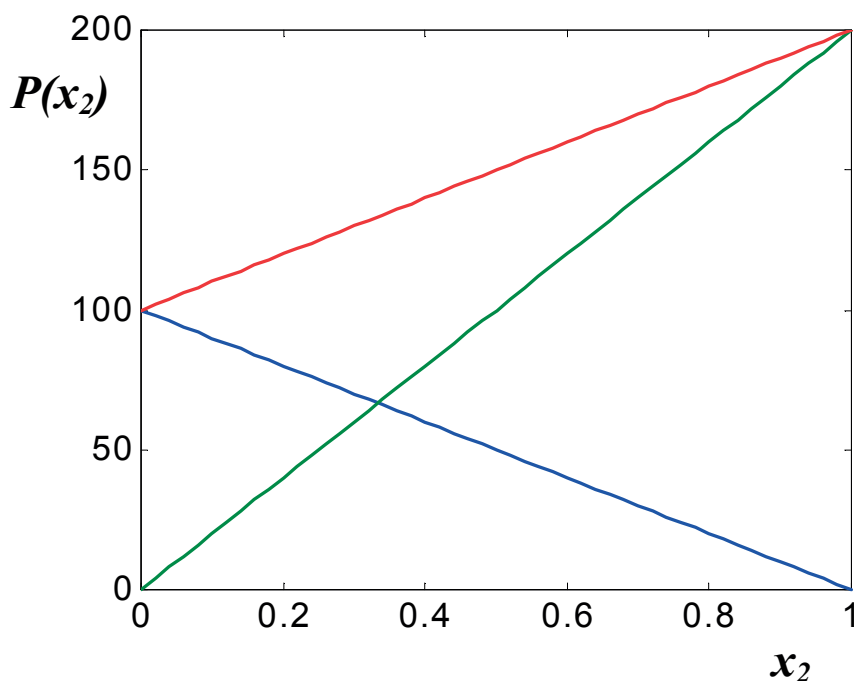
A fenti egyenletből látszik, ha az  $l$ -es jelű komponens illékonyabb, azaz  $p_1^* > p_2^*$ , akkor  $y_1 > x_1$ , vagyis **a gőzben az illékonyabb komponensből viszonylag több van, mint a vele egyensúlyban lévő folyadékban**. Míg az ideális elegy gőznyomása az elegyösszetétel lineáris függvénye - lásd (6.2.32)-es egyenletet - addig a **gőzfázis összetételével a gőznyomás nem lineárisan változik**. E kapcsolat tisztázása érdekében fejezzük ki (6.2.35)-ös összefüggésből a folyadékfázis összetételét a gőzfázis összetétele segítségével.

$$x_1 = \frac{y_1}{y_1 + (1 - y_1) \frac{p_1^*}{p_2^*}} \quad x_2 = \frac{y_2}{y_2 + (1 - y_2) \frac{p_2^*}{p_1^*}} \quad (6.2.36)$$

Ezt behelyettesítve a teljes tenzió (6.2.34)-es kifejezésébe kapjuk, hogy

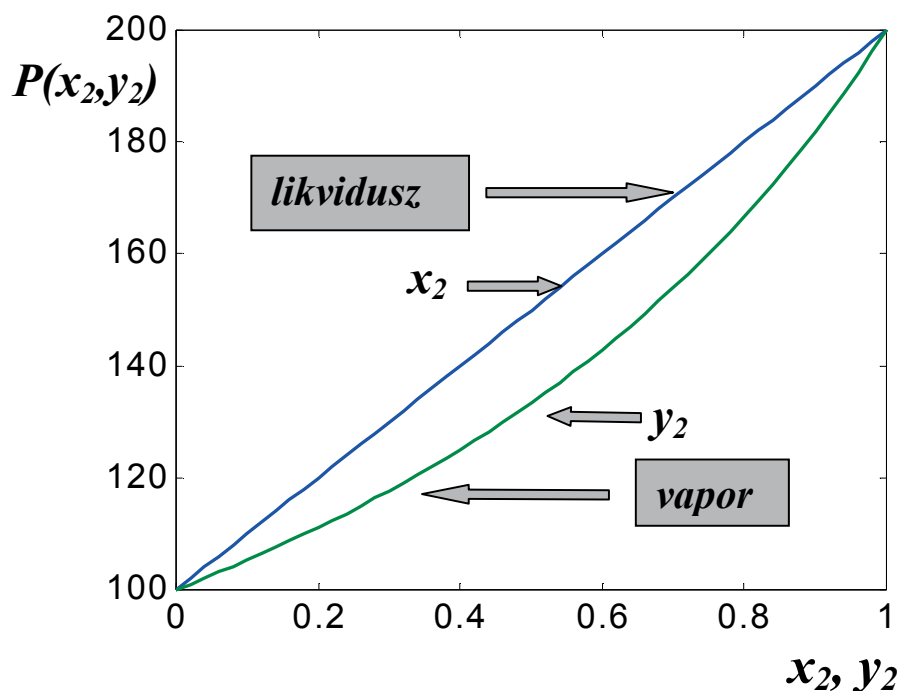
$$P = \frac{p_1^* p_2^*}{p_1^* - y_1 (p_1^* - p_2^*)} = \frac{p_1^* p_2^*}{p_2^* - y_2 (p_2^* - p_1^*)} \quad (6.2.37)$$

A fenti összefüggésből kiolvasható, ha az elegy tenzióját a gőzfázishoz tartozó valamelyik komponens móltörtje függvényében ábrázoljuk, akkor olyan görbét kapunk, amely a  $P(x_2)$  egyenes alatt van, ahogy ez a 6.2.11-es ábrán látható.



**6.2.10 ábra:** Illékony komponenseket tartalmazó ideális elegy gőznyomásának összetételtől való függése állandó hőmérsékleten.

A folyadék összetételének függvényében megadott összes nyomást **likvidusz görbének**, míg a gőz összetételének függvényét **vapor görbének** nevezzük. Ezek a görbék a desztilláció elméletében játszanak rendkívül fontos szerepet, mert ismeretük lehetővé teszi a desztilláló folyadék és a vele egyensúlyban lévő gőz összetétele közötti különbség megállapítását.



**6.2.11 ábra:** A telített gőz teljes nyomásának függése a folyadék és a gőzfázis összetételétől ideális elegyben

### 6.2.3.1 A Raoult törvénytől való eltérés termodinamikai okai

Az ideális viselkedés egyik legjellegzetesebb megnyilvánulása a gőznyomás Raoult törvény szerinti függése. E törvénytől való eltérés alapján vizsgáljuk meg a nemideális viselkedés okait. Az egyszerűség kedvéért vizsgáljunk olyan rendszert, amelynek csak az 1-el jelölt komponense jut ki a gőztérbe.

Az előző fejezetben megfogalmaztuk az ideális oldat és/vagy elegy gőznyomásának kapcsolatát az oldószer kémiai potenciáljával. A (6.1.55)-ös egyenletben szerepelő kémiai potenciált felbonthatjuk a parciális moláris entalpia és a parciális moláris entrópia segítségével:

$$\Delta\mu_1 = \Delta H_1 - T\Delta S_1 = RT \ln \frac{p_1}{p_1^*} \quad (6.2.38)$$

Fejezzük ki a fenti egyenletből a relatív gőznyomást:

$$\frac{p_1}{p_1^*} = \exp\left[\frac{\Delta\mu_1}{RT}\right] = \exp\left[\frac{\Delta H_1 - T\Delta S_1}{RT}\right] \quad (6.2.39)$$

Ideális oldatoknál, ahol  $\Delta H_1 = 0$  és  $\Delta S_1 = \Delta S_{1,id} = -R \ln x_1$ , a fenti összefüggés visszaadja a Raoult törvényt.

A következőkben vizsgáljuk meg azt, hogy milyen termodinamikai okokra vezethető vissza, a Raoult törvénytől való eltérés. Jelöljük a Raoult törvény alapján várt gőznyomást  $p_{1,R}$ -el. Képezzük a reális  $p_1$  tenzió és az ideális elegy  $p_{1,R}$  gőznyomásának hányadosát:

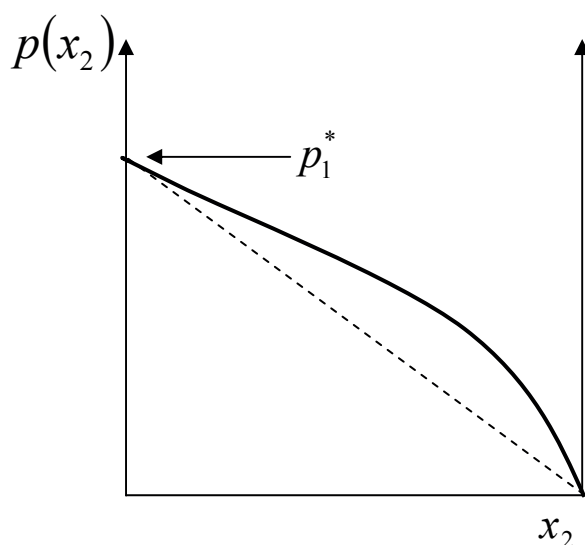
$$\frac{p_1}{p_{1,R}} = \exp\left[\frac{\Delta H_1 + T(\Delta S_{1,id} - \Delta S_1)}{RT}\right] \quad (6.2.40)$$

Ebből az egyenletből kiolvashatjuk a pozitív, illetve negatív irányú eltérés okait. Ezek egyaránt kereshetők a  $\Delta H_1$  parciális moláris entalpiában, és a  $\Delta S_1$  parciális moláris entrópiában.

Vizsgáljuk meg először a parciális moláris entrópia változás hatását olyan elegyeknél, amelynek képződése nem jár hőeffektussal, azaz  $\Delta H_1 = 0$ . Ez olyan elegy vizsgálatát jelenti, amelyben a két komponens molekulái között ugyanolyan erősségű a vonzás, mint az egyes komponensek molekulái között külön-külön. A  $\Delta S_1$  parciális moláris entrópia-változás az oldatszerkezettel kapcsolatos.  $\Delta H_1 = 0$  esetén a molekulaméreteket jelentős különbsége miatt állhat elő bizonyos rendezettség.

A molekulák keveredése ideális elegyben a legtokéletesebb, ezért ebben az esetben a legnagyobb a konfigurációs entrópia. Ebből következik, hogy adott összetételnél bármely komponens mennyiségének növelése a legnagyobb mértékű hozzájárulást ad a konfigurációs entrópiához, azaz  $\Delta S_1(\text{max.}) = \Delta S_{1,id}$ . Más szavakkal ez azt jelenti, hogy minden esetben fenn áll, hogy  $\Delta S_{1,id} \geq \Delta S_1$ . Ha az oldatban akár az oldószer molekulák, akár az oldott anyag molekuláinak térbeli eloszlása eltér a véletlenszerűen kialakított eloszlástól - például dimerizáció, asszociáció vagy erős szolvatáció miatt -, ekkor a rövidtávú rendeződés miatt a  $\Delta S_1$  értéke csökken, és a pozitív előjelű  $\Delta S_{1,id} - \Delta S_1$  különbség növekszik. Ennek a következménye a (6.2.40)-es egyenlet alapján:  $p_1 > p_{1,R}$ . A gőznyomás nagyobb annál, amit a Raoult törvény alapján várunk. Ezek alapján azt mondhatjuk, hogy mindenfajta molekuláris

szintű rendeződés az oldatban, pozitív irányú eltérést okoz a Raoult törvénytől, ahogy azt a 6.2.12 ábra mutatja. Negatív irányú eltérést entrópia effektus nem okozhat.



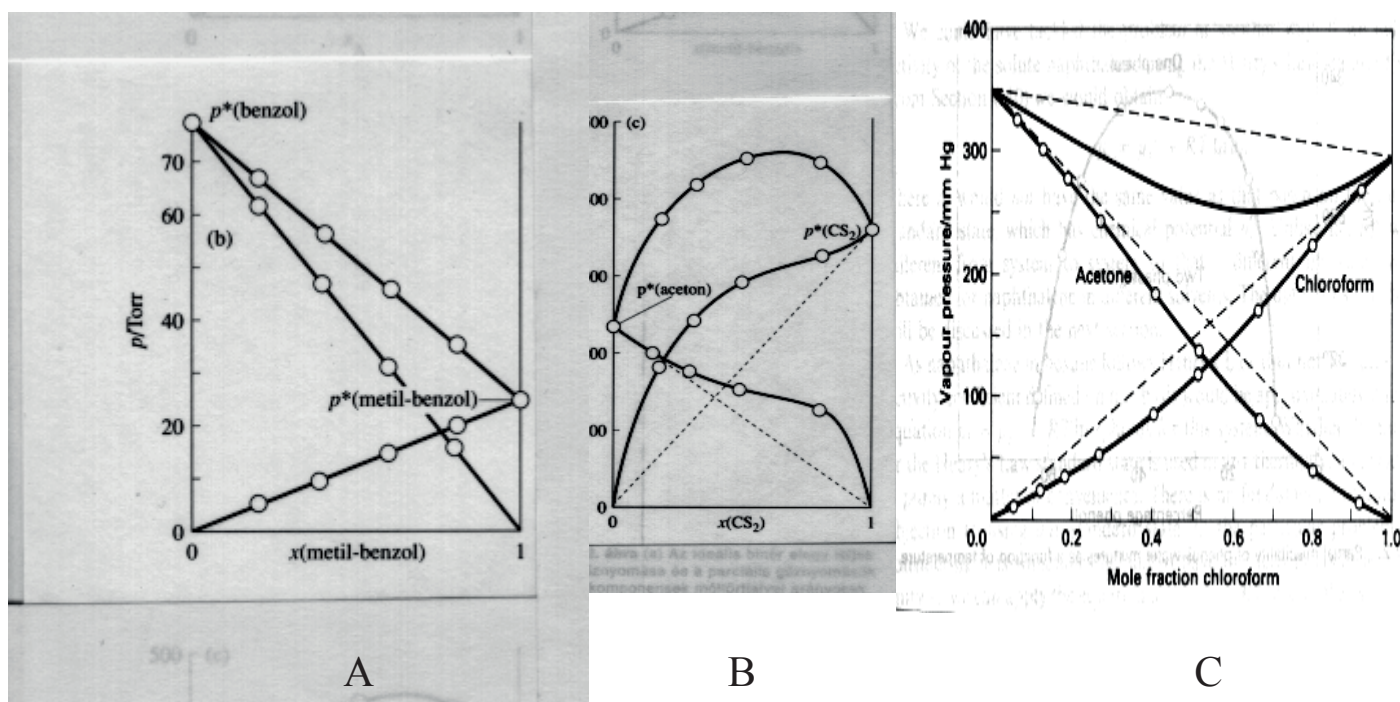
**6.2.12 ábra:** Pozitív irányú eltérés a Raoult törvénytől asszociáció hatására.

Most vizsgáljuk meg az oldószer parciális moláris entalpiájának, a differenciális hígítási hőnek a hatását. Ennek előjelét az elegyedés hőeffektusa határozza meg. Exoterm elegyedési hőnél  $\Delta H_1 < 0$  endoterm esetben pedig  $\Delta H_1 > 0$ . A (6.2.40)-es összefüggésből következik, hogy exoterm elegyedési hő negatív- ( $p_1 < p_{1,R}$ ), míg endoterm elegyedési hő pozitív ( $p_1 > p_{1,R}$ ) eltérést okoz a Raoult törvénytől. Valójában nem lehet élesen külön választani  $\Delta h_1$  és  $\Delta s_1$  hatását, mivel ezek – az esetek nagy többségében - nem egymástól függetlenül változnak. Az elegyedés során asszociátumok képződését, vagy felbomlását rendszerint hőeffektus kíséri. Így, az ellentétes irányú változások részben, vagy egészen kompenzálhatják is egymást. Általában azok az elegyek, amelyek gőznyomása pozitív irányba tér el a lineáristól, többnyire hőelnyeléssel képződnek. A lineáristól negatív irányú eltérés, rendszerint a hőfejlődéssel képződő elegyek sajátossága

Az itt elmondottak érvényben maradnak akkor is, ha a gőztérben mind a két komponens megtalálható. Ekkor a  $p_1$  és  $p_2$  parciális nyomások hatását a teljes  $P$  gőznyomásnak az általánosított Raoult törvénytől való eltérése tükrözi. A következő fejezetben ezt vizsgáljuk meg részletesebben.

### 6.2.3.2 Korlátlanul elegyedő folyadékok tenziója (Konovalov törvények)

A tapasztalatok szerint az ideális elegyek inkább a kivételek közé tartoznak. Csak a nagyon hasonló kémiai szerkezetű anyagok elegyei képeznek ideális elegyeket, mint pl. a 6.2.13 A ábrán látható benzol és metil-benzol elegye. Az esetek többségében a Raoult-törvénytől kisebb-nagyobb eltéréseket észlelünk. Ez az elegyet alkotó molekulafajták közötti kölcsönhatásokra vezethető vissza. Ha például a két komponens molekulái között a folyadékfázisban gyengébb a vonzás, mint az egyes komponensmolekulák között külön-külön, akkor ez kedvez a molekulák gőztérbe való kilépésének. Ennek következtében a komponensek parciális gőznyomása a gőztérben nagyobb a Raoult-törvény alapján számított értéknél. Erre példa a 6.2.13.B ábrán bemutatott aceton-széndiszulfid elegyek gőznyomása.



**6.2.13 ábra:** Benzol és metil-benzol (A), aceton-széndiszulfid (B) valamint a aceton-kloroform (C) elegyek gőznyomása és komponenseinek parciális gőznyomása az elegyösszetétel függvényében 25 °C-on. [8]

Ha kémiaiilag különböző molekulák között a vonzás erősebb, mint az azonos molekulák között, akkor ez a komponenseknek az elegyből való elpárolgását megnehezíti, s a parciális gőznyomások, valamint a teljes tenzió kisebb a Raoult-törvényből számított értéknél. Ilyen típusú viselkedést mutat a 6.2.13 C ábrán látható aceton-kloroform elegy.

A B és C ábrákon az is megfigyelhető, hogy az elegyek mindkét komponense parciális nyomásának az eltérése az ideális viselkedéstől azonos irányú. Vagy mindkét komponens parciális gőznyomása nagyobb, vagy mindkettőé kisebb annál, amit a linearitás megkövetel.

Olyan eset nem létezik, amelynél az elegy egyik komponenséhez pozitív, a másikhoz pedig negatív irányú eltérés tartozik.

Folyadékelegyek és gőzeik egyensúlyában a teljes gőznyomás, valamint a parciális gőznyomások összetétellel való változásai között több általános érvényű összefüggés állapítható meg. Ezek nagy része **Konovalov**tól származik. Konovalov törvényeit a komponensek parciális nyomása és összetétele között fennálló termodinamikai összefüggésekből vezethetjük le.

A termodinamikai egyensúly feltétele, hogy a komponensek kémiai potenciáljának a különböző fázisokban meg kell egyeznie. Kössük ki, hogy a rendszer hőmérséklete állandó. Az egyensúly feltételéből következik, ha például az elegy összetételét megváltoztatva az 1-es komponens kémiai potenciálja  $\Delta\mu_1^L$ -al változik, akkor ezen komponens kémiai potenciálja a gőztérben is ugyanennyivel változik meg, azaz  $\Delta\mu_1^V(p_1) = \Delta\mu_1^L(x_1)$ . Természetesen ez igaz a másik komponens kémiai potenciáljára is. Így a kémiai potenciálon keresztül kapcsolatot találunk az elegy összetétele és a gőztér tenziója között. Egyensúly feltétele differenciális formában:

$$d\mu_1^L(x_1) = d\mu_1^V(p_1) \quad (6.2.41)$$

$$d\mu_2^L(x_2) = d\mu_2^V(p_2) \quad (6.2.42)$$

Az 1.6.1 fejezetben tárgyalt (1.6.32)-es és (1.6.33)-as stabilitási kritériumok alapján írhatjuk, hogy

$$\frac{\partial\mu_1^L}{\partial x_2} < 0 \quad \text{vagy} \quad \frac{\partial\mu_2^L}{\partial x_1} < 0 \quad (6.2.43)$$

Ha a gőzteret tökéletes gáznak tekintjük, akkor mindkét komponens kémiai potenciálját kifejezhetjük a parciális gőznyomásával:

$$d\mu_i = RT \, d \ln p_i = \frac{RT}{p_i} dp_i \quad (6.2.44)$$

Ebből következik, hogy a (6.2.43)-as egyenlőtlenséget másképpen is felírhatjuk:

$$\frac{RT}{p_1} \frac{\partial p_1}{\partial x_2} < 0 \quad \text{vagy} \quad \frac{RT}{p_2} \frac{\partial p_2}{\partial x_1} < 0 \quad (6.2.45)$$

Mivel  $\frac{RT}{p_1}$  és  $\frac{RT}{p_2}$  minden esetben pozitív, valamint  $dx_1 = -dx_2$ , ebből következik

**Konovalov első törvénye:**

$$\frac{\partial p_1}{\partial x_2} < 0, \quad \frac{\partial p_2}{\partial x_1} < 0, \quad \frac{\partial p_1}{\partial x_1} > 0, \quad \frac{\partial p_2}{\partial x_2} > 0 \quad (6.2.46)$$



A fenti - a gyakorlat számára is fontos - megállapítás szerint, **bármelyik komponens koncentrációjának növelése az egyik fázisban maga után vonja a koncentráció növekedését, a másik fázisban.** Azt is mondhatjuk Konovalov I. törvénye alapján a **parciális nyomás - összetétel függvényeknek nem lehet szélsőértéke.**

A továbbiakban vizsgáljuk meg azt, hogy a folyadék összetételének a megváltozásából milyen következtetést vonhatunk le a gőzfázisra vonatkozóan. A 6.1 fejezetben leírtak alapján tudjuk, hogy az azonos fázisokban lévő komponensek kémiai potenciálja nem független egymástól. A (6.1.32)-es Gibbs-Duhem egyenlet teremti meg a kapcsolatot  $\mu_1^L$  és  $\mu_2^L$ , valamint  $\mu_1^V$  és  $\mu_2^V$  között. Írjuk fel ezt az elegyre.

$$x_1 d\mu_1^L + x_2 d\mu_2^L = 0 \quad (6.2.47)$$

Mivel a kémiai potenciálok az összetétel miatt változnak, ezért

$$x_1 \frac{\partial \mu_1^L}{\partial x_1} dx_1 = -x_2 \frac{\partial \mu_2^L}{\partial x_2} dx_2 \quad (6.2.48)$$

Figyelembe véve, hogy  $dx_2 = -dx_1$  és (6.2.44)-et (6.2.48)-ba helyettesítve a **Duhem-Margules egyenlethez** jutunk:

$$\frac{\partial p_1}{\partial x_1} = -\frac{p_1}{p_2} \frac{x_2}{x_1} \frac{\partial p_2}{\partial x_1} \quad (6.2.49)$$

A fenti összefüggés segítségével kifejezhetjük a  $P = p_1 + p_2$  teljes tenzió változást az összetétellel, mert

$$\frac{\partial P}{\partial x_1} = \frac{\partial p_1}{\partial x_1} + \frac{\partial p_2}{\partial x_1} = \left[ 1 - \frac{p_1}{p_2} \frac{x_2}{x_1} \right] \frac{\partial p_2}{\partial x_1} \quad (6.2.50)$$

Mivel (6.2.46) alapján  $\frac{\partial p_2}{\partial x_1}$  mindig negatív,  $\frac{\partial P}{\partial x_1}$  előjelét a zárójelben lévő kifejezés előjele határozza meg. A következő három esetet különböztethetjük meg:

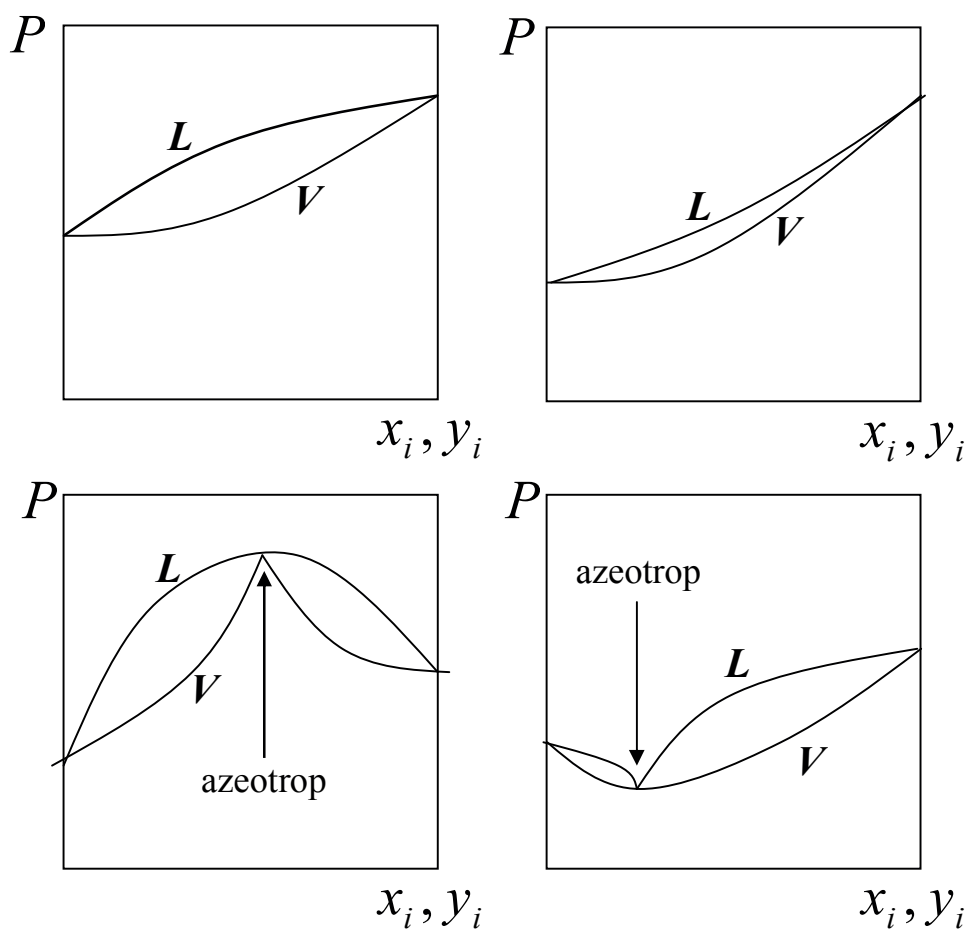
$$1.) \text{ ha } \frac{x_1}{x_2} < \frac{p_1}{p_2} \text{ akkor } \frac{\partial P}{\partial x_1} > 0 \quad (6.2.51)$$

a teljes tenzió növekszik az illékonyabb (I-es) komponens mennyiségének növelésével

$$2.) \text{ ha } \frac{x_1}{x_2} > \frac{p_1}{p_2} \text{ akkor } \frac{\partial P}{\partial x_1} < 0 \quad (6.2.52)$$

a teljes tenzió csökken a kevésbé illékony (*l*-es) komponens elegybeli koncentrációjának növelésével

A fentiek alapján megfogalmazhatjuk Konovalov II. törvényét: **A tenzió állandó hőmérsékleten növekszik, ha az elegyben növeljük annak a komponensnek a viszonylagos mennyiségét, amelyiknek nagyobb a móltörtje gőzben, mint folyadékban.** Vegyük észre azt, hogy Konovalov második törvényének az ideális elegyek is eleget tesznek, ha  $p_1^*$  és  $p_2^*$  különbözik.



**6.2.14 ábra:** Korlátlanul elegyedő folyadékok tipikus tenzió görbéi.  $x_i$  a folyadék ( $L$ ),  $y_i$  pedig a gőz ( $V$ ) móltörtjének a függvényében adja meg a tenziót.  $L$  a likvidusz,  $V$  pedig a vapor görbét jelöli.

A (6.2.50)-es egyenletből az is következik, hogy

$$3.) \text{ ha } \frac{x_1}{x_2} = \frac{p_1}{p_2} \quad \text{akkor} \quad \frac{\partial P}{\partial x_1} = 0 \quad (6.2.53)$$

a teljes tenziónak az elegyösszetétel függvényében szélsőértéke van

Mivel  $\frac{p_1}{p_2} = \left( \frac{p_1}{P} \right) / \left( \frac{p_2}{P} \right)$  ami a két komponens móltörtjének a hányadosa a gőzfázisban, tehát szélsőértéke esetén az  $\frac{x_1}{x_2} = \frac{y_1}{y_2}$  egyenlőség csak úgy állhat fenn, ha  $x_1 = y_1$  és  $x_2 = y_2$ . Ez

Konovalov III. törvénye, amit úgy is megfogalmazhatunk, hogy **a tenzió - elegyösszetétel függvény maximum- vagy minimum helyénél a gőz összetétele azonos a folyadékéval**. Az ilyen összetételű elegyeket **azeotróp** elegyeknek nevezzük. Korlátlanul elegyedő folyadékok tipikus tenzió görbéit a 6.2.14 ábra mutatja.

A gőznyomásgörbék mellett fontos szerepe van a forráspontgörbéknek. A **forráspont** az a hőmérséklet, amelyen a gőznyomás eléri a külső nyomást. Mivel a kisebb gőznyomású elegy forráspontja magasabb, a monoton növekvő gőznyomásgörbének monoton csökkenő forráspontgörbe felel meg. A forráspontgörbéken a *V* vapor görbe, az *L* likvidusz görbe felett helyezkedik el. A 6.2.14 ábrán látható gőznyomásgörbék mindegyikéhez tartozik egy forráspontgörbe.

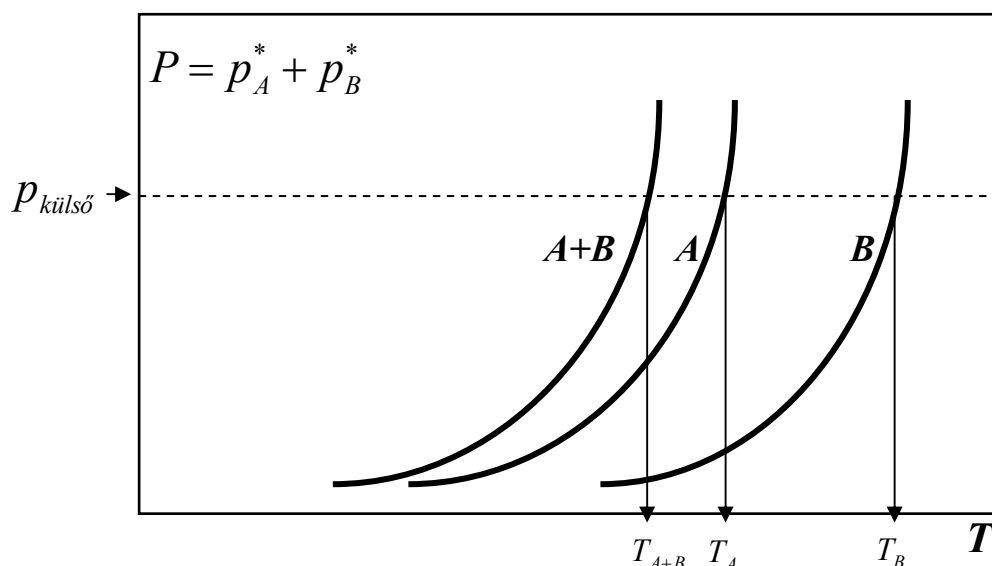
A gőznyomás- és a forráspontgörbék ismerete a desztillációval történő elválasztás szempontjából fontos. A **desztilláció** abból áll, hogy a folyadékelegyet állandó nyomáson forraljuk és a keletkezett gőzt egy másik helyre vezetve, kondenzáltatjuk. Mivel a gőz összetétele eltér a folyadékétól, a desztillátumban az illékonyabb komponens feldúsul. Ismételt desztillációval szinte tetszőlegesen szét lehet választani az elegy komponenseit.

### 6.2.3.3 Egymással nem elegyedő folyadékok gőznyomása, a vízgőzdesztilláció elvi alapja

Ha két folyadék egyáltalán nem elegyedik egymással, akkor a felettük lévő gőztérben a gőznyomás additív módon tevődik össze az egyedi gőznyomásokból.

$$P = p_A^* + p_B^* \quad (6.2.54)$$

Mivel a gőznyomás nem függ a folyadék mennyiségétől, ebből következik, hogy állandó hőmérsékleten a teljes tenzió sem függ a két folyadék mennyiségi arányától. Mivel az elegy forrása azon a hőmérsékleten indul meg, amelynél a nemelegyedő folyadékok feletti gőztér nyomása eléri az atmoszférikus nyomást, ebből következik, hogy nemelegyedő folyadékok keverékeinek forráspontja mindig alacsonyabb a tiszta komponensek forráspontjánál. Ez a megállapítás képezi a vízgőzdesztilláció elvi alapját. Ez egy olyan hasznos technika, amelynek segítségével magas forráspontú folyadékokat alacsonyabb hőmérsékleten desztillálhatunk. Különösen fontos a vízgőz desztilláció, ha anyagunk a forráspont közelében bomlik.



**6.2.15 ábra:** A gőznyomás függése a hőmérséklettől egymással nem elegyedő *A* és *B* jelű folyadékok keverékeinél (jelleggörbe).

A továbbiakban vizsgáljuk meg azt, hogyan alakul a desztillátum összetétele. Induljunk ki abból, hogy a gőzfázisban lévő komponensek mennyisége arányos a  $p_A$ ,  $p_B$  parciális gőznyomásukkal, azaz *A* és *B* jelű egymással nem elegyedő komponensek esetén

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{p_A}{p_B} = \frac{p_A^*}{P} / \frac{p_B^*}{P} = \frac{p_A^*}{p_B^*} \quad (6.2.55)$$

ahol  $n_A$  és  $n_B$  a komponensek mólokban kifejezett mennyiségét jelenti. A desztillátumban lévő komponensek tömegarányaira írhatjuk, hogy

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{n_A M_A}{n_B M_B} = \frac{p_A^* M_A}{p_B^* M_B} \quad (6.2.56)$$

A fenti összefüggés azt jelenti, hogy a desztillátumban lévő komponensek tömegaránya az adott hőmérséklethez tartozó gőznyomások, és molekulatömegek arányától függ. Az is kiolvasható, hogy a gazdaságos desztillációhoz szükséges egynél jóval nagyobb tömegarány elérését az organikus anyagok molekulatömegénél jóval kisebb molekulatömegű víz kedvezővé teszi. Vízgőz organikus folyadékban történő átáramoltatásával jelentősen csökkentjük anyagunk forráspontját. A vízgőz desztilláció hatékonyságát a következő konkrét példával támaszthatjuk alá. A  $C_6H_5Cl$  összetételű klórbenzol forráspontja  $132\text{ }^\circ\text{C}$ . A fejezet első részében elmondott indokok alapján vízgőzdesztillációval ez az érték  $91\text{ }^\circ\text{C}$ -ra szorítható le. Ezen a hőmérsékleten a klórbenzol tenziója  $p_{cl}=28,7\cdot 10^3\text{ Pa}$ , míg a vízé  $p_{H_2O}=72,4\cdot 10^3\text{ Pa}$ . A klórbenzol molekula tömege  $M_{cl}=112,6$  a vízé pedig  $M_{H_2O}=18$ . A desztillátumban a komponensek tömegaránya a (6.2.56)-os összefüggés szerint:

$$\frac{m_{cl}}{m_{H_2O}} = \frac{28,75 \cdot 112,6}{72,4 \cdot 10^3 \cdot 18} = 2,48 \quad (6.2.57)$$

Tehát a desztillátumban a klórbenzol 71 %-ban van jelen, annak ellenére, hogy a teljes gőznyomáshoz csak 28 %-al járul hozzá.

A 6.2.15 ábra jellegében mutatja az egymással nem elegyedő folyadékok gőznyomásának hőmérséklettől való függését.



***Paul John Flory(1910-1985) amerikai fizikokémikus***

**Flory** amerikai fizikokémikus, aki a mesterséges és természetes makromolekulákkal kapcsolatos kutatásaiért 1974-ben kémiai Nobel-díjat kapott. Az Indiana állambeli North Manchester főiskoláján, majd az Ohioi Állami Egyetemen tanult – ez utóbbi intézményben 1934-ben Ph. D. fokozatot is szerzett. Ezt követően dolgozott a Cincinnati Egyetemen, a Cornell Egyetemen (Ithaca, New Jersey), a Standard Oil Development Companynál és a Goodyear Tire & Rubber Companynál. Sokoldalú tudományos tevékenységet folytatott, a kereskedelmi szempontból is fontos szintetikus polimerek (nejlon és műgumi) megjelenéséhez vezető kutató-fejlesztő munkától a polimerek kialakulása folyamatának tanulmányozásáig szilárd és oldott állapotban tanúsított tulajdonságaik vizsgálatáig. Kutatásai megmutatták, hogy e rugalmas molekulák méretének és alakjának ismerete mennyire fontos a kémiai szerkezetük és fizikai sajátosságaik közötti összefüggések megértésében. 1961 és 1976 között a Stanford Egyetem kémia-professzora volt, majd 1976-tól tiszteletbeli professzorként dolgozott tovább.

### 6.3 Elegyek csoportosítása az elegyedési entalpia és entrópia alapján

Az elegyeket az elegyedési entalpia és elegyedési entrópia értéke alapján csoportosíthatjuk. Ezt a csoportosítást - gázokhoz hasonlóan - most is egy idealizált esettel kezdjük. Az **ideális elegy** a tökéletes gázhoz hasonlóan fikció.

Egy elegyet akkor nevezzük ideálisnak, ha az elegyedő anyagok molekulái közötti kölcsönhatás nem különbözik számottevően az egyes komponensek azonos molekulái közötti kölcsönhatástól, valamint a molekulák mérete közelítőleg azonos. E két feltétel teljesülése esetén fenn áll

$$\Delta_e H = 0 \quad \text{és} \quad \Delta_e V = 0 \quad (6.3.1)$$

Az elegyedést nem kíséri sem hőeffektus, sem pedig térfogati kontrakció vagy dilatáció. Más szavakkal megfogalmazva, **ideális elegyekre az a jellemző, hogy térfogatuk és entalpiájuk additív módon tevődik össze a tiszta komponensek moláris térfogatából, ill. moláris entalpiájából.**

A kísérleti tapasztalatok szerint a (6.3.1)-es egyenletekkel megadott feltételek csak akkor teljesülnek, ha kémiai szempontból nagyon hasonló anyagokat elegyítünk. Ha az elegyedő komponensek közötti kölcsönhatás jelentős mértékben tér el az azonos molekulák közötti kölcsönhatástól, akkor az elegyedést hőeffektus kíséri. Az exoterm elegyedési hő ( $\Delta_e H < 0$ ) a különböző molekulák közötti erősebb kölcsönhatásra utal, míg endoterm esetben ( $\Delta_e H > 0$ ) az elegyedő molekulák közötti kölcsönhatás gyengébb, mint az azonos molekulák közötti. Szigorúan véve az intermolekuláris kölcsönhatások különbözősége a  $\Delta_e U$  elegyedési belső energiában mutatkozik meg. Ez csak abban az esetben egyezik meg a  $\Delta_e H$  elegyedési entalpiával, ha  $\Delta_e V = 0$ , mivel az entalpia definíciójához hasonlóan írhatjuk, hogy

$$\Delta_e H = \Delta_e U + p_b \Delta_e V \quad (6.3.2)$$

Mivel folyadékoknál a 4.3 fejezetben definiált  $p_b$  belső nyomás igen nagy lehet, viszonylag kis térfogatváltozás is jelentős hatást fejt ki az entalpiaváltozásra (a mért hőre). Az **elegyedési hő tehát nemcsak a komponensek kölcsönhatási energiájától, hanem azok térkitöltő szerkezetétől is függ.** Ez a hatás különösen jelentős akkor, amikor különböző méretű molekulákat, pl. polimereket kismolekulájú oldószerrel elegyítünk. Ilyenkor csaknem mindig térfogati kontrakcióra kell számítani.

Az elegyképződés hajtóereje a szabadentalpia csökkenése. A termodinamikai vizsgálatnál tehát az elegyedési szabadentalpiát meghatározó mindkét tagot, az elegyedési entalpiát és az elegyedési entrópiát is vizsgálnunk kell.

Az elegyedési entrópia a komponensek molekuláris szintű eloszlásával kapcsolatos. Az elegyképződés során a rendezettség csökken (azaz a rendezetlenség növekszik), ebből következik, hogy az **elegyedés mindig entrópiánövekedéssel jár.** Az entrópiánövekedés nagysága attól függ, hogy az intermolekuláris kölcsönhatások milyen mértékű eltérést okoznak a legvalószínűbb eloszlástól. Ez utóbbit a kölcsönhatásmentes, azonos méretű molekulák tökéletes keveredése jellemzi. A tökéletes molekuláris keveredés következtében fellépő  $\Delta_e S_{id}$  entrópiaváltozás a valóságos elegyképződéssel járó  $\Delta_e S$  entrópiaváltozás felső határesetének

tekinthető. Erős intermolekuláris kölcsönhatások rövidtávú rendeződést okozhatnak, ennek következtében az elegyedési entrópia értéke kisebb lesz, mint az ideális érték  $\Delta_e S \leq \Delta_e S_{id}$ . A komponensek eltérő mérete is csökkenti az elegyedési entrópiát.

**6.5 Táblázat:** Az elegyek csoportosítása az elegyedési entalpia és entrópia értéke alapján

<b>név</b>	<b>elegyedési entalpia</b>	<b>elegyedési entrópia</b>
<b>ideális</b>	0	$\Delta_e S_{id}$
<b>atermikus</b>	0	$\Delta_e S < \Delta_e S_{id}$
<b>reguláris</b>	$\Delta_e H \neq 0$	$\Delta_e S_{id}$
<b>reális</b>	$\Delta_e H \neq 0$	$\Delta_e S < \Delta_e S_{id}$

Célszerű az elegyeket az elegyedési entalpia és az elegyedési entrópia előjele és értéke alapján csoportosítani. Ennek megfelelően beszélhetünk ideális, atermikus, reguláris és reális elegyekről és oldatokról. Az elegyedési entalpiára és entrópiára vonatkozó kritériumokat a 6.5 táblázat mutatja. A reguláris és a reális elegyek könnyen felismerhető jellegzetessége az elegyedést kísérő hőeffektus. A következőkben a reguláris, az atermikus és a reális elegyekre kidolgozott termodinamikai modelleket mutatjuk be.



### 6.3.1 Reguláris elegyek és oldatok modellje

Regulárisnak nevezzük az elegyet, amelyre teljesül a következő két feltétel:  $\Delta_e H \neq 0$  és  $\Delta_e S = \Delta_e S_{id}$ . Ez azt jelenti, hogy a közel azonos méretű molekulák tökéletes keveredése mellett, az elegyedést hőeffektus kíséri. A molekulák közel azonos mérete miatt pedig  $\Delta_e V = 0$ .

A reguláris elegyek legegyszerűbb modelljének tekintsünk egy olyan rácsot, amelynek celláit  $N_1$  és  $N_2$  számú különböző molekula foglalja el. A cellák teljes száma:  $N = N_1 + N_2$ . Jelölje  $\varepsilon_{11}$  és  $\varepsilon_{22}$  az azonos molekulák, míg  $\varepsilon_{12}$  a különböző típusú molekulák közötti kölcsönhatási energiát. A belsőenergiával kapcsolatos rácsenergia meghatározásához csak a legközelebbi szomszédok közötti kölcsönhatást vegyük figyelembe. A teljes rácsenergia additív módon tevődik össze a párkölcsönhatási energiákból. Ha a rács koordinációs száma  $q$ , akkor összesen  $\frac{1}{2}qN$  számú párhoz tartozó kölcsönhatási energiát kell összegeznünk. Ebből  $N_{11}$  és  $N_{22}$  az azonos, míg  $N_{12}$  a különböző típusú molekulákhoz tartozik. A rácsenergia:

$$U_e = N_{11}\varepsilon_{11} + N_{22}\varepsilon_{22} + N_{12}\varepsilon_{12} \quad (6.3.3)$$

Az  $N_{11}$  párok száma  $\frac{1}{2}qN$  lenne, ha az összes szomszédos rácsponthoz  $1$ -es jelű molekula lenne. Ha egy kiszemelt rácsponthoz környezetében a molekulák aránya megfelel az átlagos koncentrációnak, akkor azt mondhatjuk, hogy a  $q$  számú szomszédos helyből átlagosan  $qx_1$  az  $1$ -es és  $qx_2$  a  $2$ -es számmal jelölt molekula. Ennek megfelelően

az  $\varepsilon_{11}$  párkölcsönhatási energiához  $\frac{1}{2}qN_1x_1$ ,

az  $\varepsilon_{22}$  párkölcsönhatási energiához  $\frac{1}{2}qN_2x_2$ , valamint

az  $\varepsilon_{12}$  párkölcsönhatási energiához  $qN_1x_2 = qN_2x_1$  pár tartozik.

A rácsenergia tehát a következőképpen függ az összetételtől:

$$U_e = \frac{1}{2}qN_1x_1\varepsilon_{11} + \frac{1}{2}qN_2x_2\varepsilon_{22} + qN_1x_2\varepsilon_{12} \quad (6.3.4)$$

Az "elegyedéssel" kapcsolatos energiaváltozást megkaphatjuk, ha  $U_e$ -ből levonjuk a tiszta komponensek  $U_1^* = \frac{1}{2}qN_1\varepsilon_{11}$  és  $U_2^* = \frac{1}{2}qN_2\varepsilon_{22}$  energiáját:

$$\Delta_e U = \frac{1}{2}qN_1(x_1 - 1)\varepsilon_{11} + \frac{1}{2}qN_2(x_2 - 1)\varepsilon_{22} + qN_1x_2\varepsilon_{12} \quad (6.3.5)$$

Vonatkoztassuk ezt az energiaváltozást az elegy egyetlen móljára:

$$\Delta_e U_m = \frac{\Delta_e U}{n_1 + n_2} = \frac{\Delta_e U}{N_1 + N_2} \cdot N_{Av} \quad (6.3.6)$$

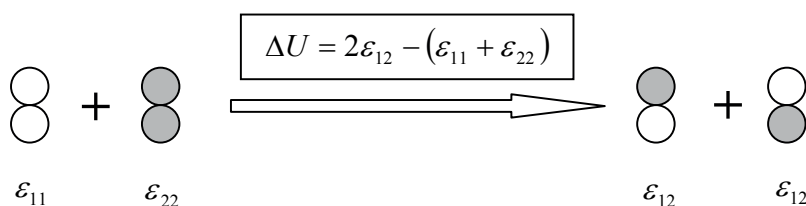
Ekkor (6.3.5) a következőképpen írható:

$$\Delta_e U_m = \frac{1}{2} q N_{Av} [2\varepsilon_{12} - (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})] x_1 x_2 \quad (6.3.7)$$

A fenti egyenlet jobboldalát célszerű két tagra bontani. Vezessük be a

$$w = q N_{Av} \left[ \varepsilon_{12} - \frac{(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})}{2} \right] \quad (6.3.8)$$

koncentrációtól független  $w$  **kicserélődési energiát**, amely azzal az energiaváltozással kapcsolatos, amikor a tiszta 1-es jelű anyag egyetlen molekuláját kicseréljük a tiszta 2-es jelű komponens egyetlen molekulájával.



**6.3.1 ábra:** A kicserélődési energia szemléltetéséhez. A molekulák helycseréjének következtében az összenergia változik. Ebben az esetben:  $\Delta U = 2w$ .

Mivel a rács merevfallú cellákat tartalmaz ( $\Delta_e V = 0$ ), a (6.3.2)-es egyenletből következik, hogy az entalpiaváltozás megegyezik az energiaváltozással:

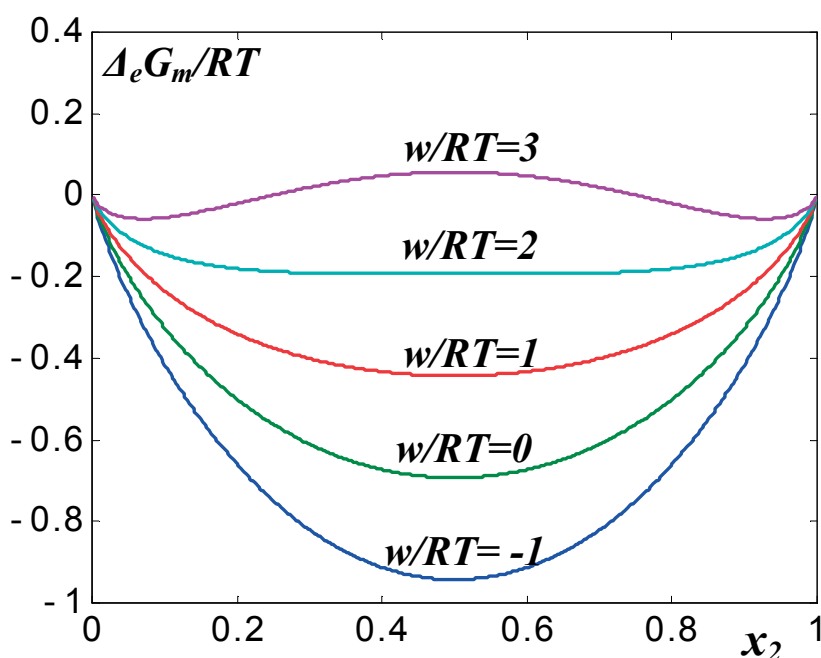
$$\Delta_e H_m = \Delta_e U_m = w x_1 x_2 \quad (6.3.9)$$

A reguláris elegyhez tartozó moláris elegyedési szabadentalpia megadásához szükség van még a moláris elegyedési entrópia összetételről való függésére is. Reguláris elegyknél  $\Delta_e S_m = \Delta_e S_{id}$  ezért a (2.2.31)-es egyenlet alapján írhatjuk, hogy

$$\Delta_e G_m = RT [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] + w x_1 x_2 \quad (6.3.10)$$

A reguláris elegyre vonatkozó elegyedési szabadentalpia-függvényt a 6.3.2-es ábra mutatja, a kicserélődési energia különböző értékeinél. Megfigyelhető, hogy az ideális viselkedéshez képest

( $w = 0$ ) jelentős eltérés mutatkozik a függvények lefutásában. A kicserélődési energia növelésével a függvény görbülete is megváltozik, ami a termodinamikai stabilitás elvesztését jelzi.



**6.3.2 ábra:** Reguláris elegy moláris elegyedési szabadentalpiája az összetétel függvényében, a kicserélődési energia különböző értékeinél.

A (6.3.10)-es összefüggés segítségével meghatározhatjuk a reguláris elegy komponenseinek kémiai potenciálját, vagy annak megváltozását. Mivel a szabadentalpia két részből - egy entalpia és egy entrópia részből - áll, a kémiai potenciálhoz is egy parciális moláris entalpia-változás  $\Delta H_1$  és egy parciális moláris entrópia-változás  $\Delta S_1$  tartozik.

$$\Delta\mu_1 = \Delta H_1 - T\Delta S_1 \quad (6.3.11)$$

A fenti egyenletben  $-T\Delta S_1 = \Delta\mu_{1,id} = RT \ln x_1$  az ideális elegyhez tartozó kémiai potenciál, mivel feltételeztük, hogy az intermolekuláris kölcsönhatások nem zavarják meg a legvalószínűbb eloszlást. A (6.3.11)-es kémiai potenciál-változás másik (entalpiával kapcsolatos) része könnyen meghatározható a (6.1.27)-es összefüggés segítségével:

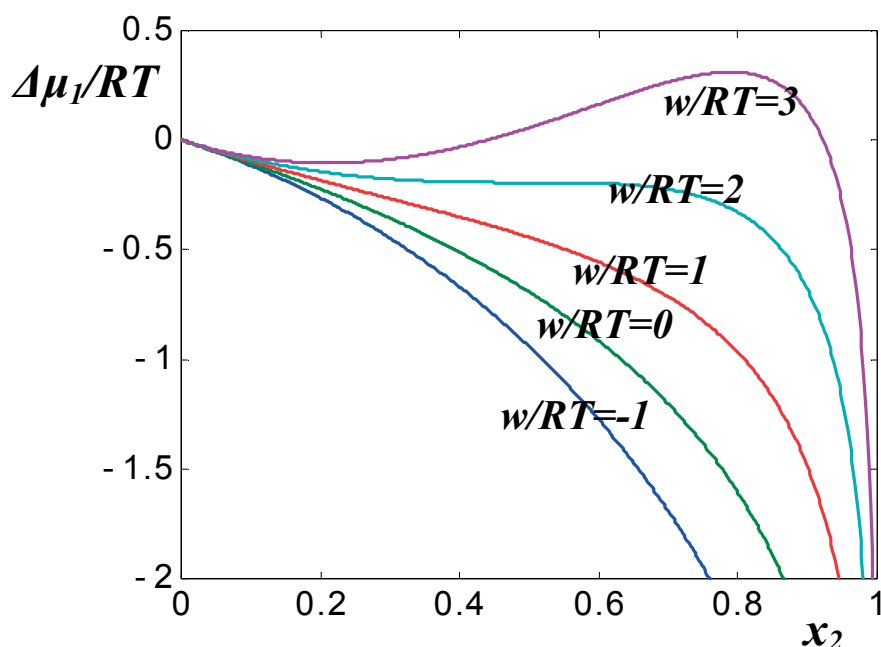
$$\Delta H_1 = \Delta_e H_m - x_2 \left( \frac{\partial \Delta_e H_m}{\partial x_2} \right)_{T,p} = wx_2^2 \quad (6.3.12)$$

Mivel a reguláris elegy entrópia változása megegyezik az ideális elegyével, ezért a komponenseinek kémiai potenciál-változása:

$$\Delta\mu_1 = \Delta H_1 - T\Delta S_1 = wx_2^2 + RT \ln x_1 \quad (6.3.13)$$

$$\Delta\mu_2 = \Delta H_2 - T\Delta S_2 = wx_1^2 + RT \ln x_2 \quad (6.3.14)$$

A kémiai potenciálok összetételtől való függését a kicserélődési energia különböző értéke mellett a 6.3.3-as ábra mutatja. Ezen az ábrán is jól megfigyelhető a kicserélődési energia szerepe. Negatív kicserélődési energia csökkenti, míg pozitív kicserélődési energia növeli a kémiai potenciál értékét. Az is megfigyelhető, hogy a kémiai potenciál – összetétel függvény jellege is megváltozik. A kezdetben monoton csökkenő függvényből a kicserélődési energia növelésével maximum típusú függés lesz.



**6.3.3 ábra:** Reguláris elegy oldószerének (1-es komponens)  $RT$  egységben mért kémiai potenciálja az oldott anyag (2-es komponens) koncentrációjának függvényében, a kicserélődési energia különböző értékeinél

A 6.3.3 ábrán látható, hogy  $w/RT > 2$  esetben létezik egy olyan koncentráció tartomány, amelyen belül az oldószer kémiai potenciálja nem csökken, hanem növekszik a másik komponens koncentrációjának növelésével. Ez ellentmondásban van a termodinamikai stabilitás (1.6.32)-es egyenlőtlenséggel megfogalmazott kritériumával. Ebből következik, hogy ebben az összetétel tartományban homogén oldat nem létezhet. Erről bővebben a 6.4.5-ös fejezetben lesz szó.

### 6.3.1.1 Reguláris elegyek gőznyomása

Reguláris elegymodellel alapján kiszámíthatjuk ezen elegyek gőznyomását. Induljunk ki a kémiai potenciálokból. A (6.3.13)-as egyenlet felhasználásával kifejezhetjük a komponensek parciális gőznyomását:

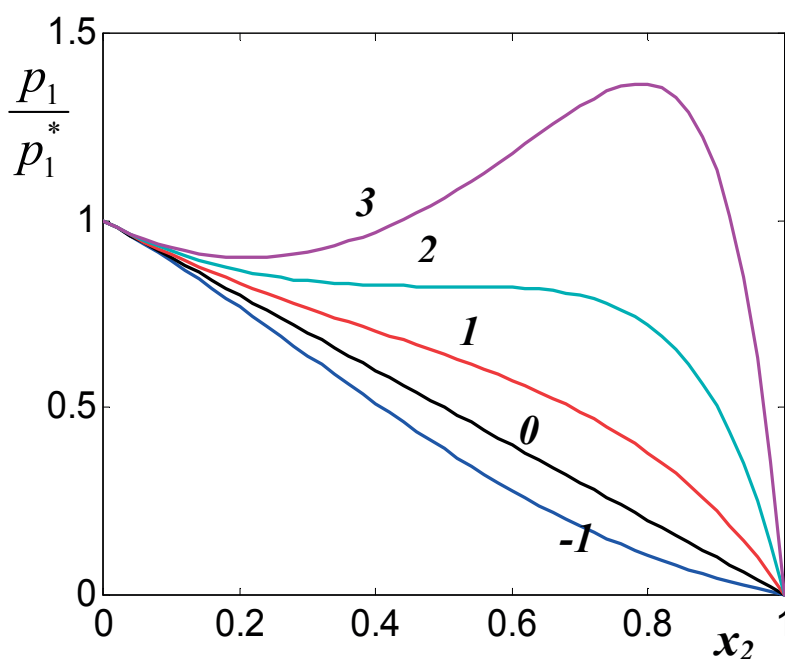
$$RT \ln \frac{p_1}{p_1^*} = RT \ln(1 - x_2) + wx_2^2 \quad (6.3.15)$$

$$RT \ln \frac{p_2}{p_2^*} = RT \ln x_2 + w(1 - x_2)^2 \quad (6.3.16)$$

Fejezzük ki az 1-el jelölt komponens relatív gőznyomását a (6.3.15)-ös egyenletből. Az eredmény

$$\frac{p_1}{p_1^*} = (1 - x_2) \cdot \exp\left[\frac{w}{RT} \cdot x_2^2\right] \quad (6.3.17)$$

Vegyük észre, hogy a fenti egyenlet  $w = 0$  határesetben visszaadja a lineáris Raoult-törvényt.

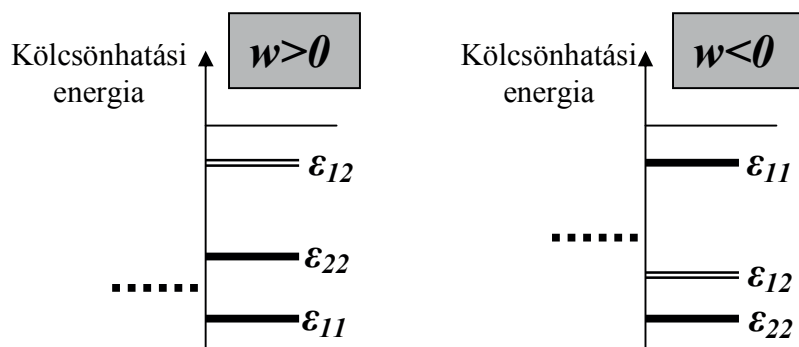


**6.3.4 ábra:** Reguláris oldat relatív gőznyomásának  $(p_1 / p_1^*)$  függése az összetételtől. Az ábrán a számok az  $RT$  egységben mért kicserélődési energiát jelölik.

A 6.3.4 ábrán reguláris oldatok - elegyek gőznyomásának összetételtől való függése látható a kicserélődési energia különböző értékei mellett. Vegyük észre, hogy a híg tartományban  $x_2 < 0,05$  az intermolekuláris kölcsönhatások különbözősége ellenére sincs lényeges különbség a redukált gőznyomásokban. A Raoult-törvény jó közelítéssel érvényben marad, azaz **a reguláris elegy (vagy oldat) a híg tartományban az ideális elegy (vagy oldat) sajátságaival rendelkezik.**

A molekulák közötti kölcsönhatások erőssége alapján értelmezhetjük az ideális viselkedéstől való eltérést. Hasonlítsuk össze az azonos és a különböző molekulák közötti vonzás erősségét. A következő eseteket különböztethetjük meg:

- Ha a különböző minőségű molekulái között gyengébb a vonzás, mint az azonosak között, azaz  $\varepsilon_{12} > (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})/2$ , akkor  $w > 0$ , ami az ábra alapján pozitív eltérést jelent a Rault-törvénytől
- Ha a különböző minőségű molekulák között a vonzás erősebb, mint az azonos molekulák között, azaz  $\varepsilon_{12} < (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})/2$ , akkor  $w < 0$ , aminek következtében negatív eltérés mutatkozik a Rault-törvénytől.



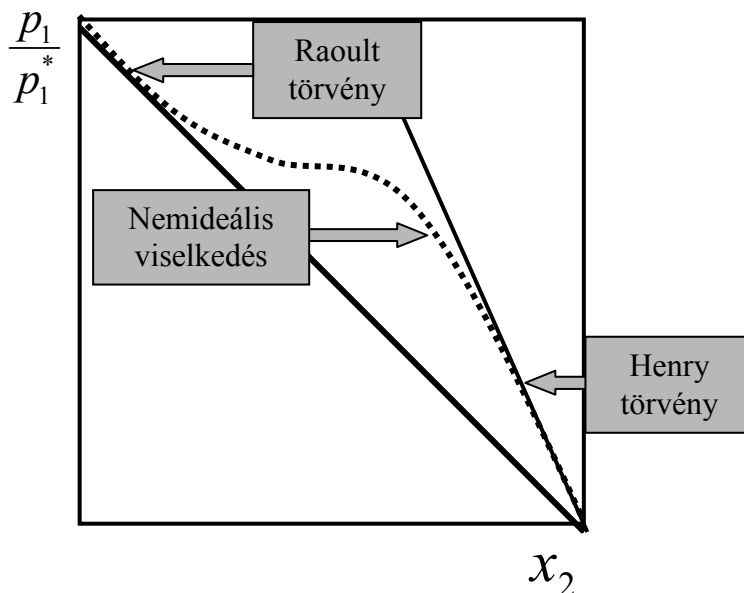
**6.3.5 ábra:** A kicserélődési energia különböző párkölcsönhatási energiák mellett. A szaggatott vonal az azonos molekulák kölcsönhatási energiájának számtani közepét jelöli.

A 6.3.4 ábrán látható, hogy a gőznyomás összetételtől való függése a kicserélődési energia növelésével jellegében változik meg. Negatív és kis pozitív értékű kicserélődési energiáknál az 1-es jelű komponens gőznyomása monoton csökken a 2-es jelű anyag koncentrációjának növelésével. Ez a viselkedés megfelel a termodinamikai stabilitás (1.6.32)-es egyenlőtlenséggel megadott feltételének. A  $w/RT = 2$  értéknél, ahol megjelenik a gőznyomásgörbén a vízszintes inflexió, az elegy elveszti termodinamikai stabilitását. A kicserélődési energiát tovább növelve, vagy a hőmérsékletet tovább csökkentve,  $w/RT > 2$ , az elegy már nem is létezhet a teljes összetétel tartományban. Ezen termodinamikai instabilitás következményeiről 6.4.5-ös fejezetben lesz bővebben szó.

### 6.3.1.2 A Raoult- és a Henry törvény

Az előző fejezetben láttuk, hogy a molekuláris kölcsönhatások eltérést okoznak az ideális viselkedéstől (Raoult törvénytől). Az eltérés mértéke jelentősen függ az oldat koncentrációjától. Ez híg oldatoknál és elegyeknél minimális, így ezek ideálisan viselkednek és gőznyomásuk leírható a Raoult törvénnyel. A gőznyomás görbe linearitása az ideális viselkedés egyik jellemzője.

A tapasztalatok szerint a koncentráció tartomány másik végén is, az  $x_2 \rightarrow 1$  összetétel tartományban a gőznyomás újra lineárisan változik. Van azonban egy nagy különbség a híg- és a tömény oldat lineáris gőznyomás függése között. Míg a híg tartományban a relatív gőznyomás összetételtől való függésének meredeksége – a Raoult törvény alapján – mínusz egy, addig a nagyon tömény oldatoknál a gőznyomásgörbe lefutása ennél meredekebb. Ennek ellenére azt mondhatjuk, hogy nem csak a nagyon híg, de a nagyon tömény oldat is ideális viselkedést mutat. A tömény oldat gőznyomásának linearitását **Henry törvénynek** nevezzük.



**6.3.6. ábra:** Reális oldatok gőznyomásának függése az összetételtől

A következőkben megmutatjuk azt, hogy a Henry törvény és a Raoult törvény együttes érvényessége a termodinamikai elmélet szerint követelmény. Induljunk ki a (6.2.47)-es Gibbs-Duhem egyenletből.

$$x_1 d\mu_1^L + x_2 d\mu_2^L = 0 \quad (6.3.18)$$

Ha megváltozik az oldat összetétele, akkor ezzel együtt változnak a kémiai potenciálok.

$$x_1 \frac{\partial \mu_1^L}{\partial x_1} dx_1 = -x_2 \frac{\partial \mu_2^L}{\partial x_2} dx_2 \quad (6.3.19)$$

Mivel kétkomponensű rendszernél a móltörtek összege egy, ezért  $dx_1 = -dx_2$ . Mivel  $dx_1$  tetszőleges értéket vehet fel, ezért az (6.3.19)-es egyenlet csak úgy állhat fenn, ha teljesül az alábbi feltétel:

$$x_1 \frac{\partial \mu_1^L}{\partial x_1} = x_2 \frac{\partial \mu_2^L}{\partial x_2} \quad (6.3.20)$$

Mindkét komponens kémiai potenciálja a folyadékban megegyezik a vele egyensúlyban lévő gőztérben a megfelelő kémiai potenciállal:  $d\mu_1^L = d\mu_1^V = RT d \ln p_1$  és  $d\mu_2^L = d\mu_2^V = RT d \ln p_2$ . Ennek megfelelően átírhatjuk a fenti összefüggést.

$$RT \cdot x_1 \frac{\partial \ln p_1}{\partial x_1} = RT \cdot x_2 \frac{\partial \ln p_2}{\partial x_2} \quad (6.3.21)$$

Vegyük figyelembe, hogy  $dx_1 / x_1 = d \ln x_1$ , és alakítsuk át a fenti kifejezést:

$$\frac{\partial \ln p_1}{\partial \ln x_1} = \frac{\partial \ln p_2}{\partial \ln x_2} \quad (6.3.22)$$

Híg oldat tartományban az oldószer ideális, ezért gőznyomására alkalmazhatjuk a Raoult törvényt. Ennek logaritmusát:

$$\ln p_1 = \ln x_1 + \ln p_1^* \quad (6.3.23)$$

Mivel a tiszta anyag gőznyomása nem függ az összetételtől a fenti két egyenletből következik, hogy

$$\frac{\partial \ln p_1}{\partial \ln x_1} = 1 \quad \text{és} \quad \frac{\partial \ln p_2}{\partial \ln x_2} = 1 \quad (6.3.24)$$

Ezek általános megoldása:  $p_i = \text{const} \cdot x_i$  a 2-es komponensre pedig

$$p_2 = k_H x_2 \quad (6.3.25)$$

ahol  $k_H$  az integrálás állandója. Megjegyezzük, hogy  $k_H \neq p_2^*$ , ahogy a Raoult törvény alapján várható lenne.  $k_H$  értékét a kétkomponensű elegyben gőznyomásméréssel kell meghatározni.

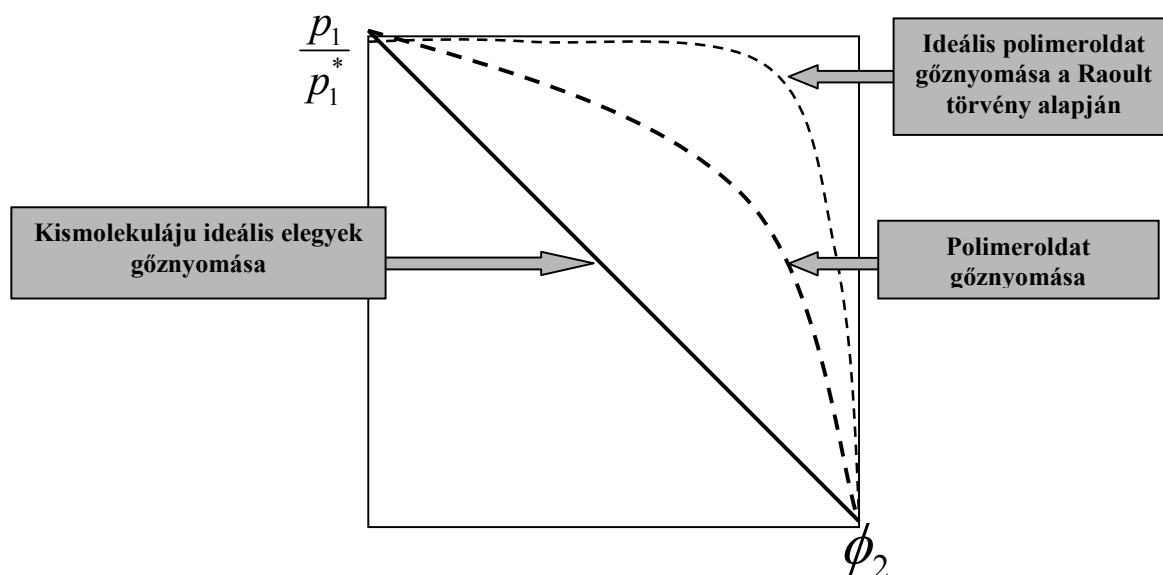


### 6.3.2 Atermikus elegyek és oldatok

A nem ideális elegyek egy másik nagy csoportját alkotják azok, amelyeknek elegyedését nem kíséri hőeffektus. Az ideális viselkedéstől való eltérés oka az elegyedési entrópiában keresendő. Mivel ez az utóbbi a molekuláris szintű rendezettségrel kapcsolatos, várható, hogy dimerizáció, asszociáció, rövid- vagy hosszútávú rendeződés az entrópián keresztül érezteti hatását. Az atermikus oldatok jellegzetes képviselője az a polimeroldat, amelyet úgy készítünk, hogy a makromolekulákat az ismétlődő egységeivel megegyező, vagy nagyon hasonló minőségű és méretű kismolekulájú oldószerben oldunk fel. A legegyszerűbb példa, ha polietilént oldunk hexánban, heptánban vagy más telített szénhidrogénben. A két komponens hasonló kémiai szerkezete miatt  $w = 0$  és  $\Delta_e H = 0$ . Ennek ellenére az oldat gőznyomása nem írható le a Raoult-törvény segítségével. Polimereknél - a nagy molekulatömeg miatt - nem célszerű a koncentrációt móltörtben megadni, mivel erre igen kis számértéket kapunk. A koncentráció jellemzésére általában a  $\phi$  térfogati törtet használják. Híg polimeroldatoknál, ha a monomer egység és az oldószer moláris térfogata közel azonos ( $V_{1,m} \approx V_{2,m}$ ), akkor a móltört és a térfogati tört kapcsolatát az alábbi közelítő egyenlet adja meg:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cong \frac{n_2}{n_1} \quad \phi_2 = \frac{n_2 N_p V_{2,m}}{n_1 V_{1,m} + n_2 N_p V_{2,m}} \cong \frac{n_2 N_p}{n_1} \quad x_2 \cong \frac{\phi_2}{N_p} \quad (6.3.26)$$

ahol  $N_p$  a makromolekula polimerizáció fokát,  $V_{1,m}$  az oldószer és  $V_{2,m}$  a polimer monomer egységének a moláris térfogatát jelenti. A 2-es index a polimert jelöli. A fenti összefüggés alapján belátható, hogy a polimer móltörtje - nagy molekulatömeg esetén - jóval kisebb, mint a térfogati törtje.

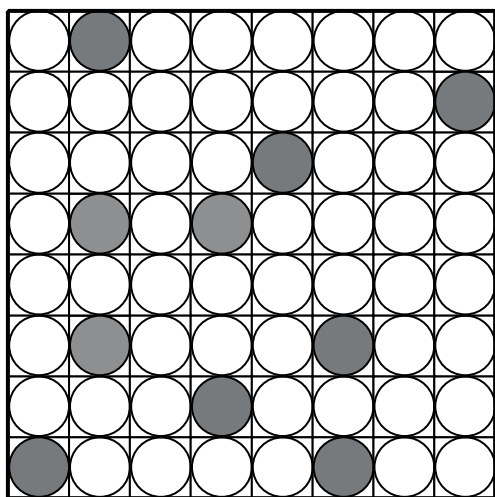


6.3.7 ábra: Atermikus polimeroldat gőznyomásának függése a polimer térfogati törtjétől

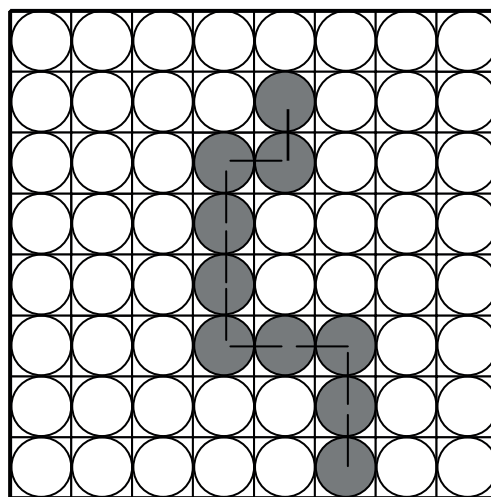
A híg és a mérsékleten tömény polimeroldat gőznyomása a Raoult-törvény alapján alig változik a koncentrációval, mivel ebben a tartományban a polimer móltörtje szinte elhanyagolhatóan kicsi. Például egy 10 tf%-os ( $\phi_2 = 0,1$ )  $N_p = 10^4$  polimerizáció fokú makromolekula oldatának relatív gőznyomáscsökkenése a Raoult-törvény alapján számítva  $10^{-5}$ , ami mérhetetlenül kicsi. Valójában a mért gőznyomáscsökkenés ennél az értéknél 2-3 nagyságrenddel nagyobb is lehet. A 6.26-os ábrán polimeroldatok jellegzetes gőznyomás-összetétel függését mutatjuk be. A gőznyomásfüggés alapján két lényeges következtetést vonhatunk le. Az egyik az, hogy a mért gőznyomások jóval kisebbek annál, amit a Raoult-törvény alapján várunk. A másik pedig az, hogy a polimeroldat gőznyomása nagyobb, mint az ugyanolyan koncentrációjú kis molekulatömegű anyag oldatáé. Ebből következik, hogy a polimeroldat gőznyomását és az ezzel kapcsolatos tulajdonságokat sem az "ideális polimeroldatra" vonatkozó, sem pedig a kis molekulatömegű anyagok ideális oldatára vonatkozó összefüggésekkel sem tudjuk értelmezni. Mivel atermikus oldatról van szó, és a kismolekulák oldatához képest a gőznyomás pozitív eltérést mutat a Raoult törvénytől, ebből következik, hogy polimeroldatoknál az eltérés okát az elegyedési entrópiában kell keresni.

### 6.3.2.1 Hajlékonyláncú polimerek atermikus oldatának elegyedési entrópiája

A 6.2.3.1 fejezetben láttuk, hogy atermikus esetben ( $\Delta h_1 = 0$ ) a Raoult törvénytől való pozitív eltérés annak a következménye, hogy az oldószer parciális moláris entrópiája kisebb, mint az ideális oldatban lévő oldószer parciális moláris entrópiája. Ez más szavakkal azt jelenti, hogy a polimer oldódása során sokkal kisebb mértékben növeli meg az oldat konfigurációs entrópiáját, mint a vele közel azonos kémiai szerkezetű és koncentrációjú kismolekulájú komponens, amit a polimer ismétlődő egységének, vagy más néven **monomer egységeknek** nevezünk. A továbbiakban először hasonlítsuk össze a kismolekulájú monomer és a vele azonos koncentrációjú polimer oldatának elegyedési entrópiáját. Az elegyedési entrópia meghatározásánál a 2.2.2 fejezetben leírtakhoz hasonlóan járunk el. Vesszünk egy olyan merev falú cellákat tartalmazó rácsot, amelynek egy cellájába a polimer egy ismétlődő egysége, vagy oldószer molekula kerül. Ezután meghatározzuk a  $W$  termodinamikai valószínűséget mindkét esetben.



$$W = 5,49 \cdot 10^{17}$$



$$W = 6144$$

**6.3.8 ábra:** A polimeroldatok elegyedési entrópiájának meghatározása a rácsmodell alapján.  $W$  a termodinamikai valószínűséget jelöli.

A termodinamikai valószínűség azon lehetőségek számát adja meg, ahányféleképpen a makromolekula ismétlődő egységei és az oldószer molekulák elhelyezhetők a rácsban. A 2.3 fejezetben beláttuk, hogy ez

$$W(N_A, N_B) = \frac{N!}{N_A! N_B!} \quad (6.3.27)$$

ahol  $N_A$  és  $N_B$  az  $A$  illetve  $B$  jelű molekulák számát jelöli és  $N = N_A + N_B$ .

$W$  meghatározása kevés számú molekula esetén könnyű feladat. Ha a 6.3.8 ábrán látható rácsot vizsgáljuk, amely 64 cellát tartalmaz és benne 10 monomert helyeztünk el véletlenszerűen, akkor a termodinamikai valószínűség a (6.3.27)-es egyenlet alapján

$$W = \frac{64!}{10! \cdot 54!} \quad (6.3.28)$$

Más lehetőségünk is van  $W$  kiszámítására. Meghatározhatjuk azt, hogy hányféle lehetőségünk van a rács betöltésére, ha azt fokozatosan töltjük meg a monomer molekulákkal. Az első monomer elhelyezésére 64 lehetőségünk van, mivel azt a rács bármelyik cellájába elhelyezhetjük. A második monomert már csak 63 különböző helyre rakhatjuk, mivel egy cellát már az első monomer elfoglalt. A harmadik monomer számára 62 lehetőség van. A tizedik monomert 54 különböző helyre rakhatjuk. Mivel az egyes monomereket egymástól függetlenül helyezhetjük el a rács celláiba, ezért a 10 monomer összes lehetséges elhelyezésének a számát, a termodinamikai valószínűséget úgy kapjuk meg, hogy az egyes monomerekhez tartozó elhelyezési lehetőségek értékének szorzatát vesszük:

$$W = 64 \cdot 63 \cdot 62 \cdot 61 \cdot 60 \cdot 59 \cdot 58 \cdot 57 \cdot 56 \cdot 55 = 5,49 \cdot 10^{17} \quad (6.3.29)$$

Vegyük észre, hogy ez az eredmény megegyezik a (6.3.28)-os összefüggés szerint számítottal.

Most vizsgáljuk meg azt az esetet, amikor a monomer egységeket nem helyezhetjük el bárhova a rácsba, mert azok kémiai kötéssel egymáshoz vannak kapcsolva. Ennek következtében az első monomer egység elhelyezése után, a többi monomer egység csak a szomszédos cellákba helyezhető el. Az első monomer egység elhelyezésére 64 lehetőségünk van. A második monomer egység csak valamelyik szomszédos cellába kerülhet, így 4 lehetőségünk van. A harmadik monomer egység számára már csak 3 hely jut. Az összes lehetőségek száma:

$$W = 64 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3 = 6144 \quad (6.3.30)$$

Ebből a modellszámításból levonhatjuk azt a következtetést, hogy a kismolekulájú anyagok oldatához jóval nagyobb termodinamikai valószínűség tartozik, mint az ugyanolyan töménységű polimer oldatához. Mivel a termodinamikai valószínűségek a (2.2.25)-ös összefüggés szerint az elegyedési entrópiával kapcsolatosak, így azt mondhatjuk, hogy **hajlékonyláncú makromolekulák oldatainak sokkal kisebb az elegyedési entrópiája, mint a kismolekulájú komponensek ideális oldatainak**. Az elegyedési entrópia koncentrációtól és a polimerizációfoktól való függését a következő fejezetben tárgyaljuk részletesen.

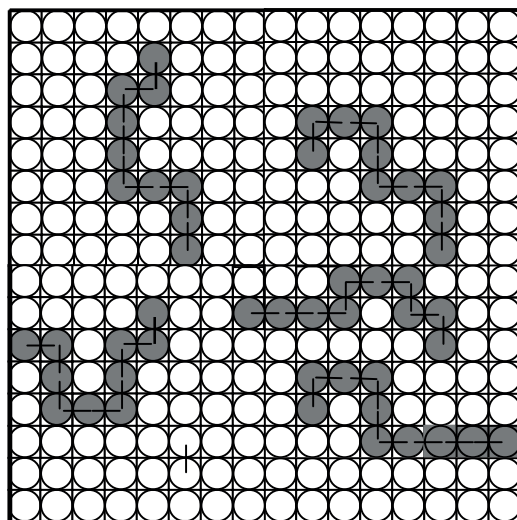
### 6.3.2.2 Polimeroldatok elegyedési entrópiája Flory és Huggins szerint

Polimeroldatok elegyedési entrópiáját – a kismolekulájú anyagok elegyeihez hasonlóan – rácsmodell segítségével határozhatjuk meg. Vegyünk egy merev falú,  $N$  számú cellát tartalmazó négyzetrácsot. Helyezzünk el ebbe a rácsba  $n_p$  számú, egyenként  $N_p$  ismétlődő, monomer egységet tartalmazó hajlékonyláncú makromolekulát, és  $N_0$  számú oldószer molekulát. A rács minden egyes cellájába a polimer egy monomer egysége, vagy egy oldószer-molekula kerülhet.

Tételezzük fel, hogy a rácsba már  $l-1$  polimerláncot elhelyeztünk, azaz az  $N$  rácshelyből már  $N_p(l-1)$ -et betöltöttünk. Jelölje  $\nu_l$  azon lehetőségek számát, ahányféleképpen az  $l$ -edik polimer molekula elhelyezhető a rácsban. Ez tulajdonképpen az  $l$ -edik molekula termodinamikai valószínűsége. Az  $l$ -edik makromolekula első monomerjét bármely be nem töltött rácspontban elhelyezhetjük. A lehetőségek száma megegyezik a még üres cellák számával:

$$N - N_p(l-1) = N \left[ 1 - \frac{N_p(l-1)}{N} \right] \quad (6.3.31)$$

A második monomer egységet olyan be nem töltött rácspontba helyezhetjük, amely az első monomer  $z$  (koordinációs) számú legközelebbi szomszédjának egyike.



**6.3.9 ábra:** Rácsmodell polimeroldatok elegyedési entrópiájának meghatározásához

Nem biztos, hogy a  $z$  számú szomszédos cella mindegyike üres. Az egyenletes koncentráció eloszlás miatt ezek betöltöttségének aránya megegyezik a teljes rácsra vonatkozó, összes cella betöltöttségének arányával. Így az első monomer egység szomszédságában a betöltött cellák száma

$$z \cdot \frac{N_p(l-1)}{N} \quad (6.3.32)$$

Az  $l$ -edik makromolekula második monomer egysége számára tehát

$$z \left[ 1 - \frac{N_p(l-1)}{N} \right] \quad (6.3.33)$$

számú üres cella áll rendelkezésre. A harmadik és a többi monomer elhelyezésekor ugyanúgy járunk el, mint a másodiknál, azzal a különbséggel, hogy a legközelebbi szomszédok egyikét már betöltöttük az előző monomerrel. Ezt figyelembe véve a harmadik és az összes többi egység elhelyezési lehetőségeire a következőt kapjuk:

$$(z-1) \left[ 1 - \frac{N_p(l-1)}{N} \right] \quad (6.3.34)$$

Ennél a lépésnél eltekintettünk attól, hogy a szomszédos rácspontok betöltésének valószínűsége a monomer egységek egymás utáni elhelyezésével fokozatosan csökken\*, továbbá nem zártuk ki annak a lehetőségét, hogy valamelyik monomer egység olyan cellába kerülhet, amelyiket már betöltöttük egy másikkal (azaz nem vettük figyelembe a **kizárttérfogat-hatást**).

Az  $l$ -edik lánc összes lehetséges elrendezéseinek a számát az  $N_p$  számú monomeregység elhelyezési lehetőségeinek a szorzata adja meg:

$$\nu_l = \frac{N}{\kappa} z(z-1)^{N_p-2} \left[ 1 - \frac{N_p(l-1)}{N} \right]^{N_p} \quad (6.3.35)$$

Mivel az itt leírt eljárást a polimermolekula bármelyik végétől kezdhetjük, a lehetőségek száma a  $\kappa$ -el jelölt tényezővel csökken.  $\kappa=2$ , ha a polimer a középpontjára szimmetrikus, és  $\kappa=1$ , ha nem.

Azon lehetőségek számát, ahányféleképpen az összes  $n_p$  számú, egymástól megkülönböztethetetlen makromolekulát elhelyezhetjük, úgy kapjuk meg, hogy összeszorozzuk az egyes molekulákhoz tartozó  $\nu_l$  értékeket. Az így kapott számot azonban még csökkentenünk kell az  $n_p$  számú molekula felcserélési lehetőségeivel,  $n_p!$ -al, hogy megkapjuk a termodinamikai valószínűséget.

$$W = \frac{1}{n_p!} \prod_{l=1}^{n_p} \nu_l \quad (6.3.36)$$

A (6.3.35)-ös egyenletet (6.3.36)-ba helyettesítve kapjuk, hogy

---

\*Szigorúan véve  $(z-1) \left[ 1 - \frac{N_p(l-1+i)}{N} \right]$ -et kellene írunk, ahol  $i$  a  $j$ -edik lánc soron következő monomer egységének a számát jelöli. Az első monomeregységnél  $i=0$ .

$$W = \frac{z^{n_p} (z-1)^{n_p(N-2)}}{n_p! \kappa^{n_p}} N^{-(N_p-1)n_p} \left[ \frac{N_p^{n_p} \left( \frac{N}{N_p} \right)!}{\left( \frac{N - n_p N_p}{N_p} \right)!} \right]^{N_p} \quad (6.3.37)$$

Ha már az összes makromolekulát elhelyeztük, akkor már csak oldószer-molekulákkal kell kitöltenünk az üres rácspontokat. Az oldat entrópiáját (konfigurációs entrópiáját) egyedül a polimermolekulák konfigurációja határozza meg, mivel a maradék rácshelyekre az egymástól megkülönböztethetetlen oldószer-molekulákat csak egyféleképpen helyezhetjük el. Az oldat elegyedési entrópiája:

$$\Delta_e S(N_0, n_p) = k_B \ln W \quad (6.3.38)$$

ahol  $N_0 = N - n_p N_p$  az oldószer-molekulák száma. A Stirling-formulát felhasználva az entrópiára kapjuk, hogy

$$S(N_0, n_p) = n_p k_B \ln \frac{z(z-1)^{N_p-2}}{\kappa e^{N_p-1}} - k_B \left[ N_0 \ln \frac{N_0}{N} + n_p \ln \frac{n_p N_p}{N} \right] \quad (6.3.39)$$

A fenti egyenlet jobb oldalának első tagja, csak a makromolekulával kapcsolatos mennyiségeket tartalmaz, nem függ az összetételtől. Ezt a mennyiséget, **reziduális entrópiának** nevezi a szakirodalom. Vezessük be a polimer  $\phi_2$ , és az oldószer  $\phi_1$  térfogati törtjét:

$$\phi_1 = \frac{N_0}{N}, \quad \phi_2 = \frac{n_p N_p}{N} \quad (6.3.40)$$

Ha képezzük az elegyedési entrópiát, akkor abból a reziduális entrópia kiesik, mert ez egyaránt jelen van az oldat és a tiszta polimer konfigurációs entrópiájának kifejezésében.

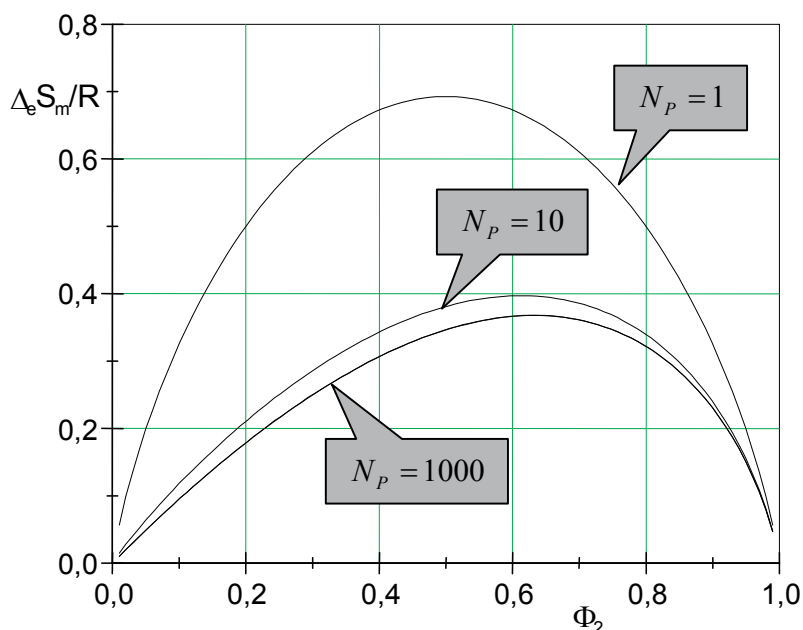
$$\Delta_e S = -k_B (N_0 \ln \phi_1 + n_p \ln \phi_2) \quad (6.3.41)$$

Ha a  $\Delta_e S$  elegyedési entrópiának az egy cellára jutó értékét adjuk meg, akkor  $\Delta_e S_N = \frac{\Delta_e S}{N}$ . Ha áttérünk moláris mennyiségekre, akkor  $N = N_{Av}$  és  $\Delta_e S_{N_{Av}} = \Delta_e S_m$

$$\Delta_e S_m = -R \left[ \phi_1 \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{N_p} \ln \phi_2 \right] \quad (6.3.42)$$

Vegyük észre, hogy a fenti - elegyedési entrópiára vonatkozó - kifejezés hasonlít arra, amit a kismolekulájú elegyeknél vezettünk le (lásd. (2.2.31)-es egyenlet). Ha az oldószer és a polimer

monomer egységének térfogata azonos, akkor a (6.3.42)-es összefüggés az  $N_p \rightarrow 1$  határesetben visszaadja az ideális oldatokra vonatkozó elegyedési entrópiát. Ezt mutatja 6.3.10 ábra is.



**6.3.10 ábra:** Az elegyedési entrópia függése az összetételtől  $N_p$  különböző értékei mellett

$N_p \gg 1$  esetben a polimeroldathoz kisebb elegyedési entrópia tartozik, mint az ugyanolyan koncentrációjú kismolekulájú anyag oldatához. Az is kiolvasható a (6.6.32)-es összefüggésből, hogy a polimer molekulatömegének növelésével az elegyedési entrópia értéke csökken, ami az elegyedés szempontjából kedvezőtlen.



### 6.3.2.3 Polimeroldatok elegyedési szabadentalpiája és az oldószer kémiai potenciálja

Polimerek oldását az esetek többségében nemcsak entrópia-, hanem energiaváltozás is kíséri. Polimeroldatokban háromféle kölcsönhatást különböztethetünk meg: polimer – polimer, polimer – oldószer és oldószer – oldószer kölcsönhatási energiákról beszélhetünk. Az ezekhez tartozó energiát, a 6.3.1 fejezetben tárgyalt módon, a megfelelő kölcsönhatási paraméter és a koncentráció segítségével adhatjuk meg. Reguláris elegyeknél az elegyedési entalpiát a kicserélődési energiával és a móltörttekkel fejeztük ki:  $\Delta_e H_m = w x_1 x_2$ . Polimereknél a móltört helyett a térfogati törtet és az  $RT$  egységben mért kicserélődési energiát  $\chi = w/RT$  használjuk. A molekuláris kölcsönhatásokat ezzel a dimenziómentes **Huggins-féle**  $\chi$  paraméterrel jellemezzük.

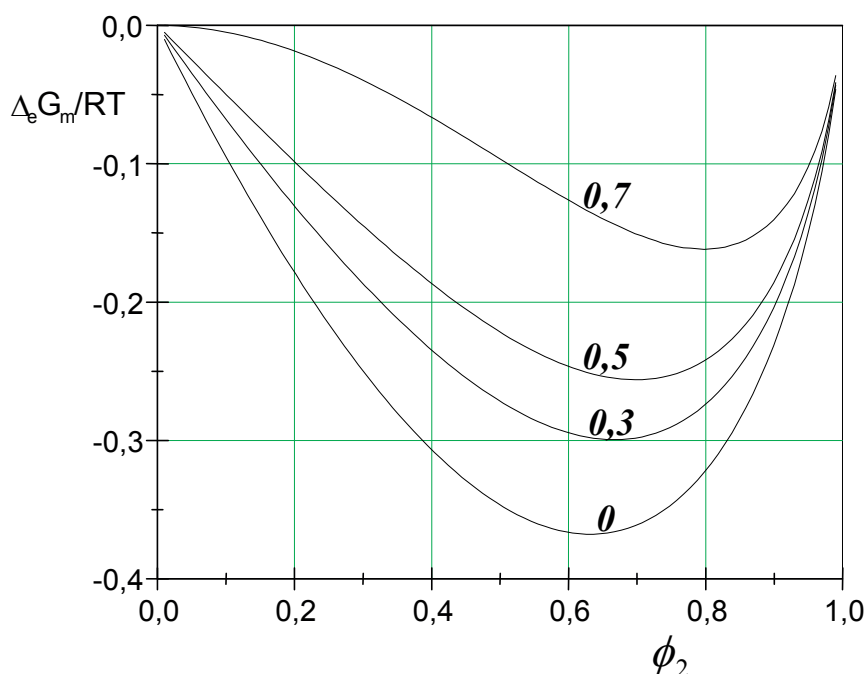
A reguláris elegyek (6.3.9)-es összefüggéséhez hasonlóan adhatjuk meg polimeroldatok egységnyi térfogatához tartozó  $\Delta_e H_V$  elegyedési entalpia értékét:

$$\Delta_e H_V = RT \cdot \chi \phi_1 \phi_2 \quad (6.3.43)$$

Az elegyedési entrópia és entalpia ismeretében kifejezhetjük az oldat egységnyi térfogatra vonatkoztatott elegyedési szabadentalpiáját is:

$$\Delta_e G_V = \Delta_e H_V - T \Delta_e S_V = RT \left[ \phi_1 \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{N_p} \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 \right] \quad (6.3.44)$$

A 6.3.11 ábrán látható az elegyedési szabadentalpia függése a polimer térfogati törtjétől.



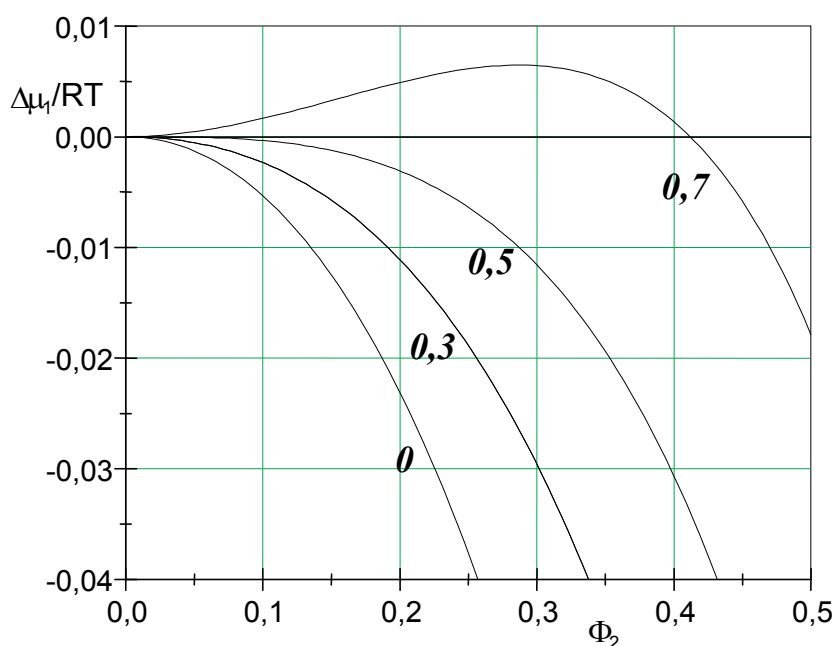
**6.3.11 ábra:** Polimeroldat elegyedési szabadentalpiája az összetétel függvényében. A Huggins-féle paraméter értékei az ábrán láthatók.  $N_p = 10^3$

Míg az ideális és a reguláris elegyek elegyedési szabadentalpia függvénye az  $x_2 = 1/2$  tengelyre szimmetrikus, addig polimeroldatok szabadentalpia függvénye aszimmetrikus. A minimum hely a Huggins-féle kölcsönhatási paraméter értékének növelésével az egyre nagyobb polimer-koncentrációk irányába tolódik el. Az is látható, hogy  $\chi$  növelése nem kedvez az elegyedésnek, mivel a negatív elegyedési szabadentalpiát csökkenti.

Az elegyedési szabadentalpiából kifejezhetjük az oldat komponenseinek kémiai potenciálját. Az oldószer kémiai potenciáljára kapjuk, hogy

$$\Delta\mu_1 = \Delta H_1 - T\Delta S_1 = RT\chi\phi_2^2 + RT \left[ \ln(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{1}{N_p}\right)\phi_2 \right] \quad (6.3.45)$$

A fenti egyenletet a szakirodalomban **Flory-Huggins egyenletnek** nevezik.  $\Delta\mu_1$  segítségével megadható a polimeroldat gőznyomása, ozmózisnyomása vagy más termodinamikai mennyisége. Az oldószer kémiai potenciáljának összetételtől való függése a 6.3.12 ábrán látható.



**6.3.12 ábra:** Az oldószer kémiai potenciáljának függése a polimer térfogati törtjétől. A Huggins féle paraméter értékei az ábrán láthatók.  $N_p = 10^3$

Az ábra alapján levonhatjuk azt a következtetést, hogy a Huggins-féle kölcsönhatási paraméter jelentősen befolyásolja a függvény menetét.  $\chi$  növelése nagymértékben csökkenti a negatív  $\Delta\mu_1$  abszolút értékét. Az is látható, hogy a kémiai potenciál - összetétel függvény jellege is megváltozik. A Huggins-féle paraméter  $\chi > 0,5$  értékeinél a monoton csökkenés helyett növekedést, majd újbóli csökkenést tapasztalunk.

Híg oldatoknál, ahol  $\phi_2 \ll 1$ , (6.2.17) alapján megengedhető az alábbi közelítés:

$$\ln(1 - \phi_2) \cong -\phi_2 - \frac{\phi_2^2}{2} \quad (6.3.46)$$

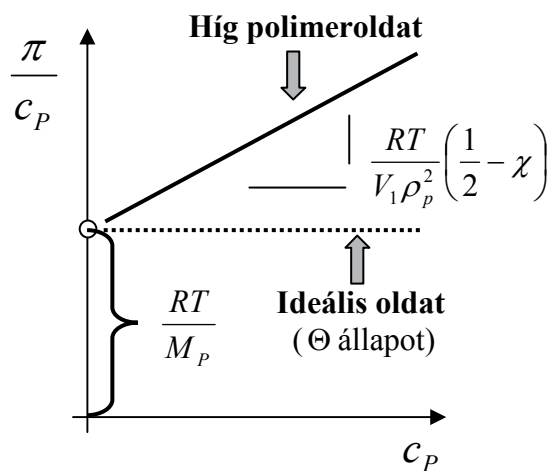
A (6.3.45)-ös és (6.3.46)-os egyenletek felhasználásával megadhatjuk a polimeroldat ozmózisnyomását leíró összefüggést:

$$\frac{\pi V_1}{RT} = \frac{\phi}{N_p} + \left( \frac{1}{2} - \chi \right) \phi_p^2 \quad (6.3.47)$$

Ezen összefüggés alapján, ozmózisnyomás mérésekből, a polimer molekulatömege és a polimer-oldószer kölcsönhatására jellemző  $\chi$  paraméter értéke meghatározható. (6.3.47)-et átrendezve a  $\pi / c_p$  redukált ozmózisnyomásra a következő összefüggést kapjuk:

$$\frac{\pi}{c_p} = \frac{RT}{M_p} + \frac{RT}{V_1 \rho_p^2} \left( \frac{1}{2} - \chi \right) c_p \quad (6.3.48)$$

ahol  $M_p$  a polimer molekulatömege,  $\rho_p$  a polimer sűrűsége, és  $c_p$  a g/cm<sup>3</sup> dimenziójú koncentrációja. A redukált ozmózisnyomás a koncentráció függvényében híg oldatoknál olyan egyenest ad, melynek  $c_p \rightarrow 0$  koncentrációra extrapolált értékéből a polimer molekulatömege, iránytangenséből pedig a  $\chi$  paraméter értéke határozható meg. Ezt mutatja a 6.3.13 ábra.



**6.3.13 ábra:** Polimeroldatok redukált ozmózisnyomásának koncentrációtól való függése

A tapasztalatok szerint a különféle módszerekkel (kalorimetria, ozmometria) meghatározott Huggins-féle paraméterek jelentős mértékben eltérnek egymástól. A kémiai potenciál segítségével meghatározott  $\chi$  paraméter az elegyedési hő nagyságától és előjelétől függetlenül csaknem mindig 0,2 és 0,6 közötti érték. Ezek alapján a Huggins-féle kölcsönhatási paraméter nem tekinthető olyan alapszámításnak, amely egy adott polimer – oldószer rendszer molekuláris kölcsönhatásait egyértelműen jellemezné. A Huggins-féle

kölcsönhatási paraméter függ a hőmérséklettől. A kísérleti tapasztalatok szerint ez a függés olyan, hogy szobahőmérséklet közelében,  $\chi$  a hőmérséklet növelésével csökken. A hőmérséklet változtatásával megvalósítható egy olyan állapot, amelynél a Huggins-féle kölcsönhatási paraméter értéke éppen  $\frac{1}{2}$ . Ebben az esetben a redukált ozmózisnyomás az ideális elegyekhez hasonlóan, többé nem függ a koncentrációtól. Ezt a virtuális ideális állapotot,  **$\Theta$ -állapotnak** nevezi a szakirodalom. A  $\Theta$ -állapotban ( $\chi = 1/2$ ) a polimeroldat úgy viselkedik, mint az ideális oldatok.



***Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932) német vegyész***

*Ostwald a Lettországi Rigában született. A Dorpati Egyetemen szerzett doktorátusa után, Rigában, majd Lipcsében kap állást. Tudományos munkáját az oldatokban lejátszódó reakciók dinamikájának tanulmányozásával kezdte, majd áttért az elektrokémiára. 1894-ben fogalmazta meg elsőként a katalizátor ma is elfogadott definícióját. A katalízis, a kémiai egyensúlyok és a reakciósebességek vizsgálataért 1909-ben kémiai Nobel-díjat kapott. A kétkötetes "Lehrbuch der allgemeinen Chemie" (Általános kémia) mellett más nagy hatású tankönyvet is írt, és elsősorban neki köszönhető a szakma sokáig legtekintélyesebb kiadványa, a „Zeitschrift für Physikalische Chemie” (Fizikai-kémiai Folyóirat) elindítása. Szinte egyedül formálta át a fizikai kémiát a kémia önálló ágává. 1889-ben kezdte kiadni a „Klassiker der exakten Wissenschaften” (Az egzakt tudományok klasszikusai) c. sorozatot, amelyben a fizika és a kémia terén addig napvilágot látott jelentős dolgozatokat gyűjtötte össze. Tudományos nézeteiben óriási szerep jutott a filozófiának: úgy vélte, hogy az összes fizikai jelenség háttérében az energia áll, és elvetette az atomelméletet. Ostwald tudományfilozófiai írásokat is jelentetett meg. A „Grosse Männer (Nagy emberek)” című munkájában pedig a tudományos teljesítmény pszichológiai okait vizsgálta.*

## 6.4 Az aktivitás

Az előző fejezetekben többféle elegymodell tulajdonságait vizsgáltuk. Reális rendszereknél problémát jelent annak eldöntése, hogy melyik elegymodellt használjuk. További nehézséget jelent az is, hogy a kémiai potenciálra vonatkozó összefüggések közt több olyan is van, amelynek integrálása analitikusan nem elvégezhető.

A reális elegy szabadentalpiájának minden alkalommal történő meghatározását a kémiai potenciál integrálása nehezéssé teszi. A számítások egyszerűbbé tétele érdekében Lewis bevezette az aktivitás fogalmát. Ez a mennyiség, egy **olyan korrigált koncentráció, amelyet ha az ideális elegyekre kidolgozott termodinamikai összefüggésekbe a koncentráció helyébe írunk, akkor a reális elegy tulajdonságait kapjuk meg.** Ha az  $i$ -edik komponens kémiai potenciálját vizsgáljuk, akkor az  $x_i$  móltörtet az  $a_i$  aktivitással cseréljük fel.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln x_i \qquad \mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln a_i \qquad (6.4.1)$$

**ideális elegy**

**reális elegy**

Az aktivitás és a móltört, (ill. moláris koncentráció) közötti különbség az ideális viselkedéstől való eltérés mértékére jellemző. A tiszta anyag aktivitását definíció szerint egységnyinek tekintjük. Az aktivitás függ a koncentrációtól.

$$a_i = \gamma_i x_i \qquad (6.4.2)$$

ahol  $\gamma_i$  az  $i$ -edik komponens **aktivitási koefficiense**. Valamennyi eltérést az ideális viselkedéstől egyetlen tényezőbe, az aktivitási koefficiensbe foglaljuk össze.

Ha a koncentrációt móltörttel adjuk meg és a referencia állapot a tiszta anyag ( $\mu_i^0 = \mu_i^*$ ), akkor **racionális aktivitásról** beszélünk. Ha a referencia állapot a végtelenül híg oldat ( $\mu_i^0$ ), akkor **nem racionális aktivitásról** beszélünk. Ezt definiálhatjuk móltört-, molaritás- vagy molalitás koncentrációval.

Mivel többféle koncentrációt használhatunk, így többféle aktivitást definiálhatunk. Ha moláris koncentrációt használunk, akkor az aktivitás  $a_i = \gamma_i c_i$ , molalitás esetén pedig  $a_i = \gamma_i m_i$ . Természetesen ezekhez az esetekhez más és más aktivitási koefficiens tartozik. Az  $i$ -edik komponens kémiai potenciálját bármelyik aktivitással kifejezhetjük és ennek értéke természetesen nem függ attól, hogy melyik aktivitást választottuk.

Az aktivitást a (6.4.1)-es összefüggés alapján meghatározhatjuk, minden olyan jelenség felhasználásával, amely a kémiai potenciálhoz, vagy annak megváltozásához köthető. Így felhasználhatjuk a 6.1.4 fejezetben leírt ismereteket. Például az ozmózisnyomás ismeretében

$$\Delta\mu_1 = -\pi V_1 = RT \ln a_1 \quad \Longrightarrow \quad \ln a_1 = -\frac{\pi V_1}{RT} \qquad (6.4.3)$$

Az oldat, vagy elegy parciális gőznyomásának ismeretében:

$$\Delta\mu_1 = RT \ln \frac{p_1}{P} = RT \ln a_1 \quad \Longrightarrow \quad a_1 = \frac{p_1}{P} \qquad (6.4.4)$$

A fenti összefüggések segítségével az ozmózisnyomás, vagy a gőznyomás méréseivel meghatározható az oldószer aktivitása. A koncentráció ismeretében az oldószer aktivitási koefficiensét is kiszámíthatjuk. Ha az oldott anyag aktivitására vagyunk kíváncsiak, akkor azt a Gibbs-Duham egyenletet segítségével határozhatjuk meg. A (6.2.47)-es és a (6.4.1)-es egyenletek alapján írhatjuk, hogy

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad \longrightarrow \quad x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2 = 0 \quad (6.4.5)$$

A fenti egyenletből integrálással kapjuk

$$\int d \ln a_2 = - \int \frac{x_1}{x_2} d \ln a_1 \quad (6.4.6)$$

Tehát ha egy koncentrációtartományban ismerjük az oldószer aktivitásának az összetételtől való függését, akkor a fenti integrál elvégzésével megkapjuk az oldott anyag aktivitását. A (6.4.6)-os egyenlet alapján másképpen is eljárhatunk. A parciális integrálásra vonatkozó (6.1.39)-es egyenlet alapján írhatjuk:

$$\ln a_2(x_2) = -\frac{x_1}{x_2} \ln a_1(x_2) + \int_0^{x_2} \frac{\ln a_1(x_2)}{x_2^2} dx_2 \quad (6.4.7)$$

Az  $a_2$  aktivitás logaritmusának  $x_2$  koncentrációhoz tartozó értékét úgy kapjuk meg, hogy az  $\ln a_1(x_2)/x_2^2$  mennyiséget  $x_2 = 0$ -tól a megfelelő koncentrációig integráljuk. Az integrál értékéből még le kell vonni  $(x_1/x_2)\ln a_1(x_2)$ -t, hogy megkaphassuk a keresett  $a_2(x_2)$  aktivitás logaritmusát.

### 6.4.1 Az aktivitás függése a nyomástól és a hőmérséklettől

Mivel az aktivitás jól definiált termodinamikai mennyiség, ezért segítségével több fontos elegyedéssel kapcsolatos mennyiséget határozhatunk meg. Vizsgáljuk meg először azt, hogyan függ az aktivitás állandó hőmérsékleten és összetételnél a nyomástól.

A (6.4.1)-es egyenletből fejezzük ki az aktivitás logaritmusát.

$$\ln a_1 = \frac{(\mu_1 - \mu_1^0)}{RT} \quad (6.4.8)$$

A fenti egyenlet nyomás szerinti deriváltja:

$$\frac{\partial \ln a_1}{\partial p} = \frac{1}{RT} \left[ \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_{T, x_2} - \left( \frac{\partial \mu_1^0}{\partial p} \right)_{T, x_2} \right] \quad (6.4.9)$$

A kémiai potenciál nyomás szerinti deriváltja a (6.1.9)-es összefüggés szerint a parciális moláris térfogattal egyezik meg, ezért

$$\frac{\partial \ln a_1}{\partial p} = \frac{1}{RT} (V_1 - V_1^*) = \frac{\Delta V_1}{RT} \quad (6.4.10)$$

Az aktivitás megváltozása kiszámítható, ha ismerjük  $\Delta V_1$  különbség változását a nyomás függvényében. Mivel ez a mennyiség folyadékok esetén nem túl széles nyomástartományban gyakorlatilag nem változik, ezért írhatjuk, hogy

$$\ln \frac{a_1(p_2)}{a_1(p_1)} = \frac{1}{RT} \int_{p_1}^{p_2} \Delta V_1 dp \cong \frac{\Delta V_1}{RT} (p_2 - p_1) \quad (6.4.11)$$

Mivel az aktivitásban szerepelő móltört nem függ a nyomástól, ebből következik, hogy az aktivitási koefficiens ugyanúgy függ a nyomástól, mint az aktivitás.

$$\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial p} = \frac{\partial \ln a_1}{\partial p} \cong \frac{\Delta V_1}{RT} (p_2 - p_1) \quad (6.4.12)$$

Az aktivitás hőmérséklettől való függésének vizsgálata érdekében rendezzük át a (6.4.8)-as egyenletet:

$$\ln a_1 = \frac{(\mu_1 - \mu_1^0)}{RT} = \frac{1}{R} \left( \frac{\mu_1}{T} - \frac{\mu_1^0}{T} \right) \quad (6.4.13)$$

Állandó nyomás és összetétel mellett képezzük az aktivitás logaritmusának hőmérséklet szerinti differenciálhányadosát:



$$\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{R} \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_1}{T} - \frac{\mu_1^0}{T} \right) \right]_p \quad (6.4.14)$$

Végezzük el a kijelölt műveleteket. Vegyük figyelembe, hogy a nemcsak  $1/T$ , hanem  $\mu_1$  is függ a hőmérséklettől.

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_1}{T} \right)_p = -\frac{\mu_1}{T^2} + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_p = -\frac{\mu_1}{T^2} - \frac{s_1}{T} \quad (6.4.15)$$

A fenti összefüggésnél figyelembe vettük, hogy a kémiai potenciál hőmérséklet szerinti deriváltja a parciális moláris entrópiát adja meg. A (6.4.15)-ös egyenlet tovább alakítható:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_1}{T} \right)_p = -\frac{\mu_1}{T^2} - \frac{s_1}{T} = \frac{-H_1 + TS_1 - TS_1}{T^2} = -\frac{H_1}{T^2} \quad (6.4.16)$$

A fenti három egyenlet összevonásával kapjuk, hogy

$$\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T}\right)_p = -\frac{(H_1 - H_1^0)}{RT^2} = -\frac{\Delta H_1}{RT^2} \quad (6.4.17)$$

Az aktivitás hőmérséklettől való függésének meghatározásához szükségünk van a  $\Delta H_1$  differenciális elegyedési hő hőmérséklettől való függésére. Ha a vizsgált hőmérséklet tartomány viszonylag szűk, akkor az erős  $1/T^2$ -es függés mellett, a jóval gyengébb  $\Delta H_1(T)$  függés elhanyagolható. Ebben az esetben az aktivitás hőmérséklettől való függésére kapjuk:

$$\ln \frac{a_1(T_2)}{a_1(T_1)} = \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_1}{T^2} dT \cong \frac{\Delta H_1}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (6.4.18)$$

Mivel a móltört nem függ a hőmérséklettől, ezért az aktivitási koefficiens ugyanúgy függ a hőmérséklettől, mint az aktivitás:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T}\right)_p \quad (6.4.19)$$

## 6.4.2 Reális rendszerek fagyáspontja, forráspontja és ozmózisnyomása

A 6.2 fejezetekben ideális viselkedésű elegyek és/vagy oldatok fontosabb fizikai kémiai tulajdonságait vizsgáltuk. Összefüggéseket vezettünk le ideális oldatok gőznyomására, fagyáspontcsökkenésére, forráspont-emelkedésére, valamint ozmózisnyomására. A valóságos elegyek és oldatok nagy részének sajátságai számottevően eltérnek attól a viselkedéstől, amelyet az ideális elegy fikció alapján várunk. Ez abban mutatkozik meg, nem teljesül a vizsgált mennyiség és az összetétel közötti lineáris kapcsolat, amelyet a 6.2.7, 6.2.8 és 6.2.9 ábrák mutatnak. Minél töményebb rendszert vizsgálunk annál nagyobb az eltérés az ideális (lineáris) viselkedéstől. Ennek ellenére - ahogyan azt majd látni fogjuk - az ideális rendszer olyan határesetnek felel meg, amelynek tulajdonságait bizonyos körülmények között a reális rendszerek is mutatják. Első példaként vizsgáljuk meg a fagyáspont csökkenést. A (6.2.29)-es egyenlet adja meg a kapcsolatot az oldószer kémiai potenciálja és a  $\Delta T_{op} < 0$  fagyáspontcsökkenés között. Az oldószer kémiai potenciáljának megváltozását kifejezhetjük az oldószer aktivitásának logaritmusával:

$$RT_{op} \ln a_1 = \frac{\Delta H_m^{op}}{T_{op}^*} \cdot \Delta T_{op} \quad (6.4.20)$$

ahol  $\Delta T_{op} = (T_{op} - T_{op}^*)$ . Bontsuk fel az aktivitást a móltört és az aktivitási koefficiens szorzatára.

$$RT_{op} \ln x_1 + RT_{op} \ln \gamma_1 = \frac{\Delta H_m^{op}}{T_{op}^*} \cdot \Delta T_{op} \quad (6.4.21)$$

Az ideális híg oldathoz tartozó  $\Delta T_{op}^{id}$  fagyáspontcsökkenés termodinamikai definíciója a következő,

$$RT_{op}^{id} \ln x_1 = \frac{\Delta H_m^{op}}{T_{op}^*} \cdot \Delta T_{op}^{id} \quad (6.4.22)$$

ahol  $\Delta T_{op}^{id} = (T_{op}^{id} - T_{op}^*)$ . Ez nem egyezik meg a reális oldat  $\Delta T_{op}$  fagyáspontcsökkenésével. A fenti két egyenlet segítségével képezzük a két fagyáspontcsökkenés különbségét:

$$RT_{op} \ln \gamma_1 = \frac{\Delta H_m^{op}}{T_{op}^*} (\Delta T_{op} - \Delta T_{op}^{id}) \quad (6.4.23)$$

A reális rendszer oldószerének aktivitási koefficiensét – az egyszerűség kedvéért - fejezzük ki a reguláris elegymodell segítségével. A (6.3.13)-as összefüggés alapján az aktivitási koefficiens logaritmus kifejezhető a móltörrel és a kicserélődési energiával:

$$\Delta \mu_1 = RT \ln a_1 = RT \ln x_1 + RT \ln \gamma_1 = RT \ln x_1 + w x_2^2 \quad (6.4.24)$$

A fenti egyenlet jobb oldalából következik az aktivitási koefficiens és a kicserélődési energia alábbi kapcsolata:

$$RT_{op} \ln \gamma_1 = wx_2^2 \quad (6.4.25)$$

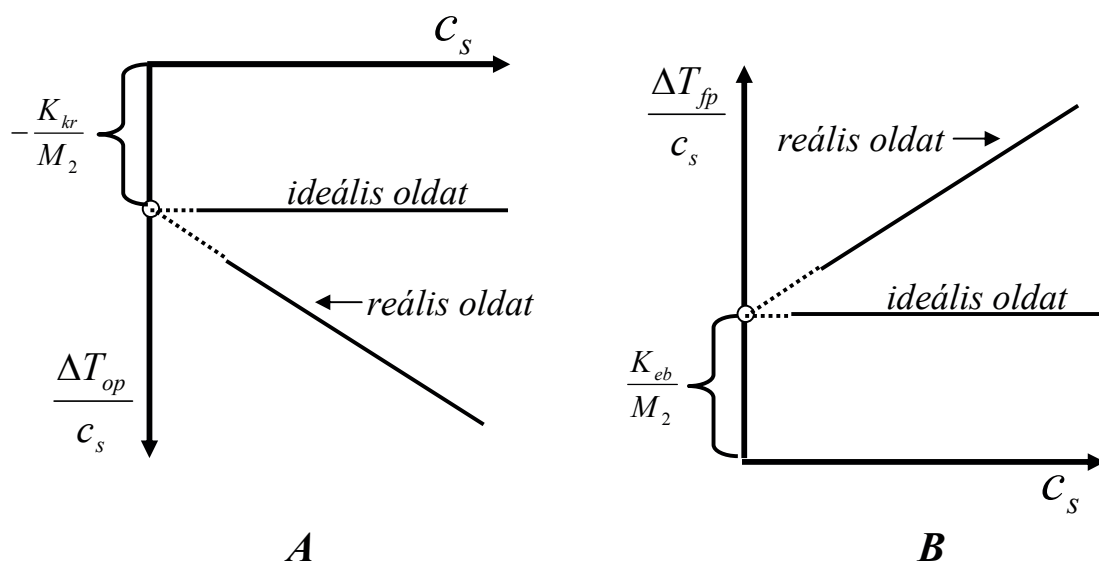
A (6.4.23)-as és (6.4.25)-ös egyenletek összevonásával kapjuk, hogy a fagyási hőmérsékletekben megmutatkozó különbség az oldószer tulajdonságain kívül, a kicserélődési energiától és a koncentrációtól függ<sup>1</sup>.

$$\Delta T_{op} \cong \Delta T_{op}^{id} + \frac{T_{op}^*}{\Delta H_m^{op}} wx_2^2 \quad (6.4.26)$$

Mivel a fagyáspontcsökkenést a molalitással fejezzük ki, ezért a (6.3.35)-es egyenlet segítségével alakítsuk át a móltörtet molalitássá, valamint vegyük figyelembe az ideális oldat fagyáspontcsökkenését a (6.2.37)-es összefüggéssel:

$$\Delta T_{op} \cong \Delta T_{op}^{id} + \frac{wT_{op}^*}{\Delta H_m^{op}} \left( \frac{M_1}{1000} \right)^2 m_2^2 = -K_{kr} m_2 + K_r m_2^2 \quad (6.4.27)$$

Reális elegynél a fagyáspontcsökkenés mértéke már nem lineárisan függ az összetételtől. A lineáris viselkedéstől való eltérés iránya a kicserélődési energia előjelétől függ.



**6.4.1 ábra:** Ideális és reális oldatok redukált fagyáspontcsökkenésének (A) és redukált forráspont-emelkedésének (B) függése az oldat koncentrációjától.

<sup>1</sup> A (6.4.26) –os egyenlet levezetésénél az  $RT_{op} \ln x_1 \approx RT_{op}^{id} \ln x_1$  közelítést alkalmaztuk.

A (6.4.27)-es összefüggés általánosítható reális elegyek fagyáspontcsökkenésének leírására. Segítségével meghatározhatjuk az oldott anyag molekulatömegét is. Ehhez azonban át kell térnünk olyan koncentrációra, amely megadja 1000 g oldószerben lévő anyag mennyiségét grammokban kifejezve. Jelöljük ezt  $c_s$ -el. Ennek kapcsolata a molalitással:  $m_2 = c_s / M_2$ . Helyettesítsük be a  $c_s$  koncentrációt a (6.4.27)-es egyenletbe, és képezzük a  $\Delta T_{op} / c_s$  hányadost.

$$\frac{\Delta T_{op}}{c_s} = -\frac{K_{kr}}{M_2} + \frac{K_r}{M_2^2} \cdot c_s \quad (6.4.28)$$

Vegyük észre, hogy ezen egyenlet jobb oldalának első tagja megegyezik az ideális oldatokra levezetett (6.2.30)-as összefüggéssel. A fenti, reális oldatokra vonatkozó kifejezés segítségével, egyszerű extrapolációval meghatározhatjuk az oldott anyag molekulatömegét. Ahogy az a 6.4.1 A ábrán látható, a reális rendszerek esetén a  $c_s \rightarrow 0$  határesetben az ideális oldattal megegyező eredményt kapunk. Hasonlóképpen határozhatjuk meg a molekulatömeget a forráspont-emelkedésekből az alábbi egyenlet alapján.

$$\frac{\Delta T_{fp}}{c_s} = \frac{K_{eb}}{M_2} + \frac{K_s}{M_2^2} \cdot c_s \quad (6.4.29)$$

Hasonló következtetésekre jutunk az ozmózisnyomását vizsgálata során. Fejezzük ki az ozmózisnyomást a móltört és az aktivitási koefficiens segítségével:

$$-\pi V_1 = \Delta \mu_1 = RT \ln a_1 = RT \ln x_1 + RT \ln \gamma_1 \quad (6.4.30)$$

Mivel az ideális oldat  $\pi_{id}$  ozmózisnyomása a (6.2.12)-es kifejezés alapján:

$$\pi_{id} = -\frac{RT}{V_1} RT \ln x_1 \quad (6.4.31)$$

ezért a reális- és az ideális oldat ozmózisnyomásának különbsége az aktivitási koefficiens logaritmusával arányos.

$$\pi - \pi_{id} = \frac{RT}{V_1} RT \ln a_1 + \frac{RT}{V_1} \ln x_1 = -\frac{RT}{V_1} \ln \gamma_1 \quad (6.4.32)$$

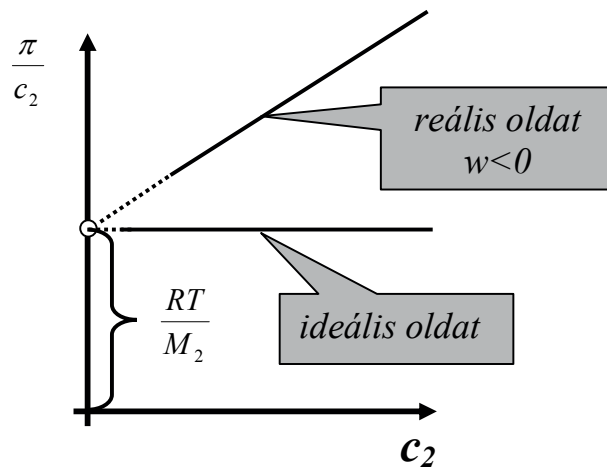
A (6.3.13)-as egyenlet alapján ez a különbség reguláris oldatoknál a kicserélődési energiától és a koncentrációtól függ. A móltörtről térjünk át g/l-ben kifejezett koncentrációra. A (6.2.23)-as kapcsolat alapján írhatjuk, hogy

$$\pi - \pi_{id} = -\frac{wx_2^2}{V_1} \cong -\frac{wV_1}{M_2^2} \cdot c_2^2 \quad (6.4.33)$$

Az ideális oldat ozmózisnyomását a (6.2.24)-es kifejezés adja meg. Ezt felhasználva rendezzük át a (6.4.33)-as egyenletet és fejezzük ki a redukált ozmózisnyomást. Eredményül kapjuk:

$$\frac{\pi}{c_2} = \frac{RT}{M_2} - w \frac{V_1}{M_2^2} \cdot c_2 \quad (6.4.34)$$

A 6.4.2 ábrán ideális- és reális oldatok redukált ozmózisnyomását mutatjuk be az összetétel függvényében. Látható, hogy reális oldatok esetén, a  $c_2 \rightarrow 0$  határesetben visszkapjuk az ideális oldat ozmózisnyomására vonatkozó eredményt. Ezt az extrapolációt gyakran használjuk ki az oldott anyag molekulatömegének, vagy asszociációs állapotának meghatározására.



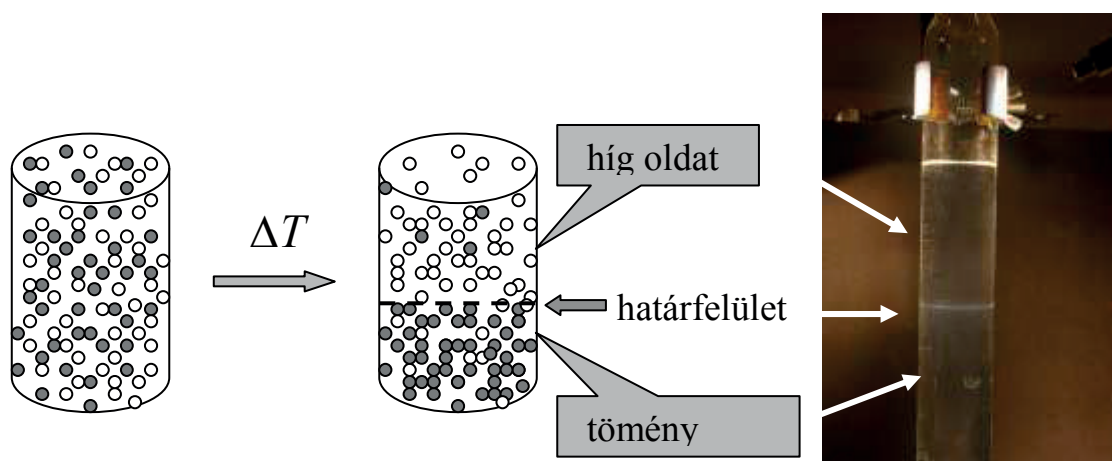
**6.4.2 ábra:** Ideális- és reális oldatok redukált ozmózisnyomásának függése az oldat összetételétől.

### 6.4.3 Elegyek és oldatok termodinamikai stabilitása és a szételegyedés

Állandó hőmérsékleten és nyomáson egy kétkomponensű rendszer termodinamikai értelemben stabilnak nevezhető, ha teljesülnek az 1.6.1 és a 6.1.3 fejezetben levezetett (1.6.32)-es és (6.1.46)-os egyenlőtlenségek:

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta_e G_m}{\partial x_2^2} \right)_{T,p} > 0 \quad \left( \frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial x_2} \right)_{T,p} < 0 \quad (6.4.35)$$

A moláris elegyedési szabadentalpiával megfogalmazott stabilitási feltétel azt jelenti, hogy csak azok a negatív elegyedési szabadentalpiával rendelkező elegyek vagy oldatok stabilak, amelyekre nézve teljesül, hogy  $\Delta_e G_m$  konvex (alulról nézve domború) függvénye  $x_2$ -nek (lásd 6.1.3 *A* ábrát). Abban az összetétel tartományban, ahol ez a feltétel nem teljesül, azaz  $\Delta_e G_m$  nem konkáv, hanem konkáv függvénye az összetételnek, az elegy elveszíti termodinamikai stabilitását. Ennek következtében a kezdetben homogén oldat, vagy elegy két eltérő koncentrációjú oldatfázisra válik szét. Az oldatok eltérő sűrűsége miatt a hígabb oldat a töményebb felett helyezkedik el. Ezt a 6.4.3 ábrán bemutatott jelenséget **szételegyedésnek** nevezzük, amit leggyakrabban a hőmérséklet megváltoztatásával lehet előidézni.



**6.4.3 ábra:** A szételegyedés. Az ábra jobb oldalán szételegyedett izo-vajsav víz elegy látható

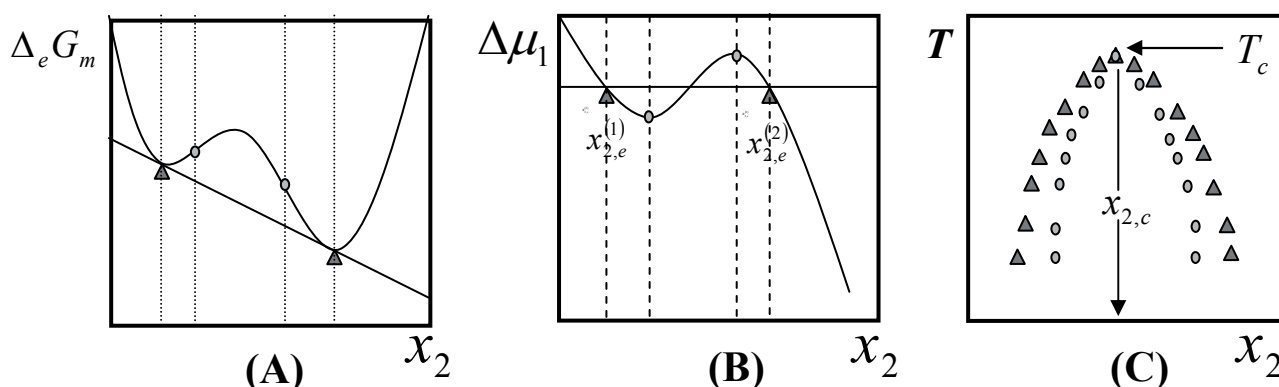
A szételegyedés abban a koncentráció tartományban történik meg, ahol az elegyedési szabadentalpia függvény görbülete negatív. Ezt a tartományt a pozitív görbülettel rendelkező stabil tartományoktól két inflexiós pont választja el, ahogy ez a 6.4.4 *A* ábrán látható. Az inflexiós pontoknál változik meg a függvény jellege, így ezeknél történik meg a stabil  $\rightarrow$  instabil átmenet, azaz a szételegyedés. Az elegyedési szabadentalpia függvény inflexióihoz tartozó pontjait **spinodális** pontoknak nevezzük. A spinodális pontok (inflexió) megjelenésének matematikai feltétele:

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta_e G_m}{\partial x_2^2} \right)_{T_{sp}, p} = 0 \quad \text{vagy} \quad \left( \frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial x_2} \right)_{T_{sp}, p} = 0 \quad (6.4.36)$$

A (6.1.45)-ös összefüggés alapján beláthatjuk, hogy a fenti két egyenlet teljesen ekvivalens egymással. Ezekkel az egyenletekkel definiáljuk a  $T_{sp}$  spinodális hőmérsékleteket és az ezekhez tartozó  $x_{2,sp}$  koncentrációkat. A 6.4.4 A és B ábrák mutatják azt, hogy az elegyedési szabadentalpia-függvény inflexiójához a kémiai potenciál-függvény szélsőértéke (minimuma és maximuma) tartozik.

Mivel az elegyedési szabadentalpia összetételtől való függése minden hőmérsékleten más és más, ezért megrajzolhatjuk minden egyes hőmérsékleten az inflexiókhoz tartozó összetétel párokat. Ekkor a spinodális pontokból álló  $T_{sp}(x_{2,sp})$  fázisdiagramot kapjuk meg.

A szételegyedés utáni két fázis csak akkor lehet egymással egyensúlyban, ha oldószerének, illetve oldott anyagának kémiai potenciálja azonos mindkét fázisban. Ez esetünkben azt jelenti, hogy az elegyedési szabadentalpia-függvényen a két spinodális pontnak azonos érintő egyeneshez kellene tartozni, vagy a kémiai potenciál görbéen azonos  $\Delta \mu_1$  értékkel kellene rendelkezni. Ez a feltétel azonban nem teljesül. Ebből következik, hogy **a spinodális pontok nem tekinthetők a fázisdiagram egyensúlyi pontjainak.**



**6.4.4 ábra:** A moláris elegyedési szabadentalpiának (A), az oldószer kémiai potenciáljának (B) és a szételegyedés hőmérsékletének (C) függése az összetételtől szételegyedésnél. A spinodális pontokat  $\circ$ -al, a binodálisokat pedig  $\blacktriangle$ -al jelöltük.

A fázisdiagram egyensúlyi pontjait **binodális pontoknak** nevezzük. Az azonos kémiai potenciálú binodális pontok az elegyedési szabadentalpia –függvény minimum helyének közelében találhatók. A binodális pontokra fennáll, hogy azonos érintőhöz (azonos kémiai potenciálhoz) tartoznak, ahogy ezt a 6.4.4.A és B ábrák mutatják. A különböző hőmérsékletekhez tartozó binodális pontok adják meg a **szételegyedés  $T(x_{2,e})$  egyensúlyi fázisdiagramját**. A binodális és a spinodális pontok között elhelyezkedő tartomány a **metastabil** tartomány, amelyben a homogén elegy csak korlátozott ideig létezhet.

Kétféle fázisdiagramot szerkeszthetünk. Megrajzolhatjuk mind a spinodális, mind pedig a binodális pontokból a fázisdiagramot. Ezt mutatja a 6.4.4 C ábra. Ezek elméleti meghatározására is van mód, ha ismerjük a komponensek kémiai potenciáljának függését az összetételtől és a hőmérséklettől. A  $T_{sp}(x_{2,sp})$  spinodális fázisdiagramot a (6.4.36)-os egyenletek valamelyikének megoldása adja. A binodális pontok (az egyensúlyi fázisdiagram) elméleti meghatározása bonyolultabb feladat. A termodinamikai egyensúlynak feltétele az, hogy a hígabb és a töményebb oldatban az oldószer kémiai potenciálja egyezzen meg. Más szavakkal, úgy kell átmennünk a  $\Delta\mu_1(x_2)$  útvonalon a  $x_{2,e}^{(1)}$  koncentrációjú hígabb fázisból az  $x_{2,e}^{(2)}$  koncentrációjú töményebbe, hogy közben a kémiai potenciál értéke ne változzon meg. Ez a matematika nyelvén megfogalmazva azt jelenti, hogy

$$\Delta_{1,2}\mu_1(x_{2,e}^{(1)} \rightarrow x_{2,e}^{(2)}) = \int_{x_{2,e}^{(1)}}^{x_{2,e}^{(2)}} \Delta\mu_1(x_2) dx_2 = - \int_{x_{2,e}^{(1)}}^{x_{2,e}^{(2)}} \Delta\mu_1(x_1) dx_1 = 0 \quad (6.4.37)$$

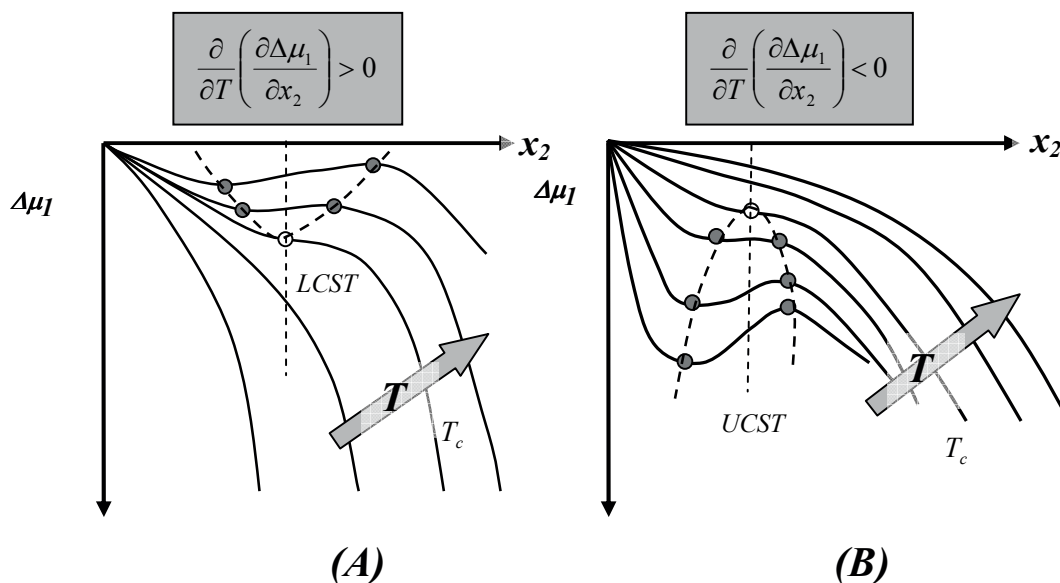
A kémiai potenciál függvény három-értékű tartományát metszzük el úgy egy vízszintes egyenessel, hogy az egyenes alatt és felett a függvénnyel közbe zárt területek nagysága egyezzen meg. Ezt mutatja a 6.4.4 B ábra. A (6.4.37)-es integrálegyenlet analitikus módszerekkel nem oldható meg. Numerikus integrálással kaphatjuk meg az egyensúlyi fázisdiagram minden egyes hőmérsékletéhez tartozó  $x_{2,e}^{(1)}$  és  $x_{2,e}^{(2)}$  koncentráció értékeit.

A binodális és a spinodális pontokból meghatározott fázisdiagram nem egyezik meg. A köztük lévő különbség a hőmérséklet függvényében változik. Ahogy csökken a híg és a töményebb fázis koncentrációja közti különbség, úgy csökken a két fázisdiagram eltérése mértéke. A fázisdiagram szélsőértékénél (itt maximumánál), az un. **kritikus pontnál** a két diagram egybe esik. A kritikus pontnak két koordinátája van: a  $T_c$  **kritikus hőmérséklet** és a  $x_{2,c}$  **kritikus összetétel**. A kritikus pont megjelenésének termodinamikai feltételeivel a következő fejezetben foglalkozunk.



#### 6.4.4 A szételegyedés kritikus pontjai

A kritikus ponthoz tartozó, inflexiós ponttal rendelkező kémiai potenciál-függvény választja el a homogén elegy tartományát a két folyadék fázis rendszerétől. A kémiai potenciál az összetétel függvényében mutatott monoton csökkenő jellege megváltozik, ha változik a hőmérséklet. Ez egyaránt bekövetkezhet a hőmérséklet növelésével, vagy csökkentésével. Így beszélhetünk olyan kritikus pontról, amelyiket a homogén fázisból a hőmérséklet emelésével, vagy ellenkezőleg, a hőmérséklet csökkentésével érhetünk el. A 6.4.5-ös ábra mutatja ezeket a lehetőségeket. Mivel a kritikus pont a fázisdiagram szélsőérték pontjához tartozik, ebből következik, hogy többféle fázisdiagram lehetséges.



**6.4.5 ábra:** Az oldószer kémiai potenciáljának függése az összetételtől különböző hőmérsékleteken. A kritikus pontot ○-al, a spinodális pontokat pedig ●-al és szaggatott vonallal jelöltük. (A): LCST, (B): UCST

A fázisdiagram az összetétel függvényében adja meg a szételegyedési hőmérsékletet, de azt is megmutatja, hogy adott hőmérsékleten milyen összetételű oldatok vannak egymással egyensúlyban. A gyakorlatban a legkülönbözőbb típusú fázisdiagramokkal találkoztunk, ezeknek néhány jellegzetes típusát a 6.4.6. ábrán mutatjuk be.

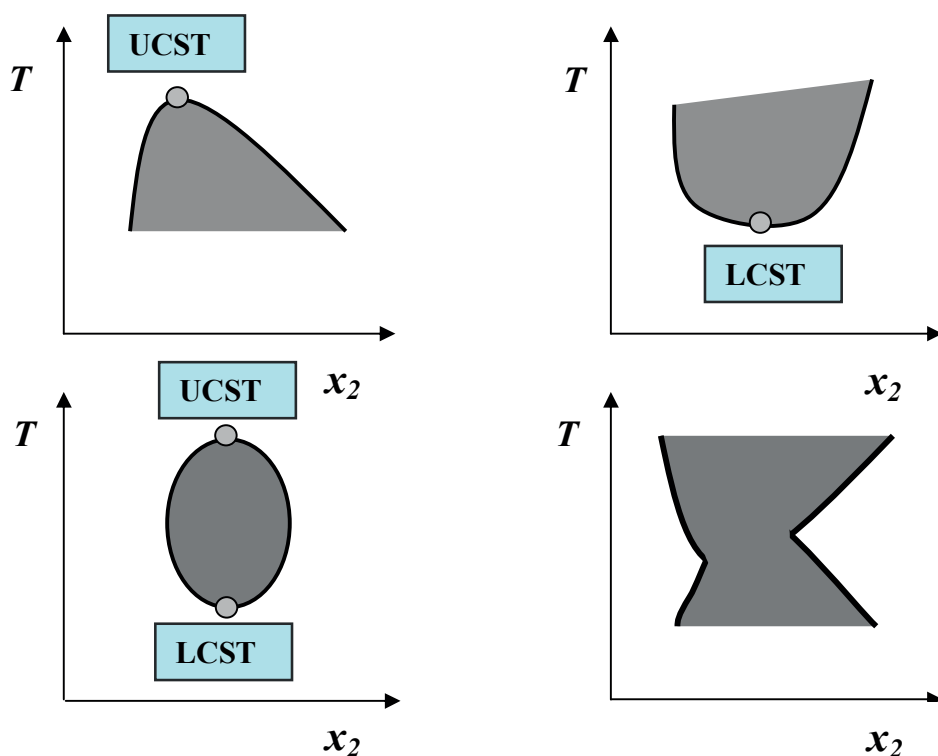
A szételegyedési hőmérséklet - összetétel görbék szélsőértékpontjához tartozó hőmérsékletet nevezzük **kritikus szételegyedési hőmérsékletnek**. Ha ez minimumhely, akkor **alsó kritikus szételegyedési hőmérsékletről** (Lower Critical Solution Temperature, **LCST**), ha pedig maximum, akkor **felső kritikus szételegyedési hőmérsékletről** (Upper Critical Solution Temperature, **UCST**) beszélünk. A 6.4.5 ábrán mutatjuk be ezek kialakulásának feltételét.

Az alsó és felső kritikus szételegyedési hőmérséklet megjelenését azonos elvek alapján tárgyalhatjuk. Ha megnézzük a 6. 4.5-ös ábrát, akkor annak segítségével megállapíthatjuk, hogy a termodinamikai stabilitás megszűnése és az ezzel együtt járó szételegyedés akkor következik be, amikor a monoton csökkenő  $\Delta\mu_1(x_2)$  függvény az inflexiós pont után minimumot és maximumot mutató függvénné válik. A instabilitás megjelenése az inflexiós ponthoz köthető. A kritikus

hőmérsékleten a kémiai potenciál függvény két szélsőérték pontja az inflexiós pontban torlódik. A két szélsőérték pontból, egyetlen **vízszintes inflexió** alakul ki. A vízszintes inflexiós pont, azaz a kritikus pont megjelenésének, matematikai feltételei a következők:

$$\left( \frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial x_2} \right)_{T_c, p} = 0 \quad \left( \frac{\partial^2 \Delta \mu_1}{\partial x_2^2} \right)_{T_c, p} = 0 \quad (6.4.38)$$

A felső kritikus szételegyedési hőmérséklet létezése természetesnek tűnik, mivel a hőmérséklet növelésével a molekulák egyre fokozódó hőmozgása az elegy homogenizálását segíti elő. Az alsó kritikus szételegyedési hőmérséklet megjelenésének gyakori oka az oldószerből és az oldott anyagból való komplex képződés (pl. víz - trietil-amin elegy).



**6.4.6 ábra:** Leggyakrabban előforduló fázisdiagram típusok. A szürke tartomány jelöli a kétfázisú rendszert.

Érdekes optikai jelenséget figyelhetünk meg ha az  $x_{2,c}$  összetételű homogén oldat hőmérsékletével elérjük a kritikus hőmérséklet. A homogén oldat mielőtt még kétfázisúvá válna, igen erős zavarosságot, opaleszcenciát mutat. Ezt a jelenséget **kritikus opaleszcenciának** nevezzük. Ez a koncentráció fluktuációk minden határon túli növekedésére vezethető vissza.

#### 6.4.4.1 Alsó- és felső kritikus szételegyedési hőmérsékletek megjelenésének termodinamikai feltételei

Az UCST és az LCST típusú kritikus pont megjelenését megfogalmazhatjuk a stabilitási kritérium segítségével. LCST-nél a hőmérséklet növelésével romlik a stabilitás, és jelenik meg az instabilitás. A kémiai potenciál összetétel függésére vonatkozó derivált negatív értéke (stabil állapotban) – ahogy azt a 6.4.5 *A* ábra mutatja – a hőmérséklet emelésével vált át pozitív előjelűvé. Ennek termodinamikai feltétele:

$$\text{LCST-nél} \quad \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial x_2} \right) > 0, \text{ vagy másképpen: } \frac{\partial}{\partial x_2} \left( \frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial T} \right) > 0 \quad (6.4.39)$$

UCST-nél a hőmérséklet csökkentésekor romlik a termodinamikai stabilitás, és jelenik meg a szételegyedés. Ahogy azt a 6.4.5 *B* ábra mutatja, a kémiai potenciál összetétel függésére vonatkozó derivált a hőmérséklet csökkentésekor lesz pozitív előjelű. Ennek termodinamikai feltétele:

$$\text{UCST-nél} \quad \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial x_2} \right) < 0, \text{ vagy másképpen: } \frac{\partial}{\partial x_2} \left( \frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial T} \right) < 0 \quad (6.4.40)$$

Mivel a kémiai potenciál hőmérséklet szerinti deriváltja a parciális moláris entrópia negatívját adja meg, ezért a fenti egyenlőtlenségek helyett írhatjuk, hogy

$$\text{LCST-nél} \quad \frac{\partial \Delta S_1}{\partial x_2} < 0 \quad (6.4.41)$$

$$\text{UCST-nél} \quad \frac{\partial \Delta S_1}{\partial x_2} > 0 \quad (6.4.42)$$

A kémiai potenciál és a parciális moláris entrópia koncentrációtól való függéséből meghatározhatjuk a parciális moláris entalpia (differenciális elegyedési hő) összetételtől való függését a kétféle szételegyedés esetében. Mivel

$$\frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial x_2} = \frac{\partial \Delta H_1}{\partial x_2} - T \frac{\partial \Delta S_1}{\partial x_2} \quad (6.4.43)$$

ebből következik, hogy az LCST termodinamikai feltételeit:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial x_2} \right) > 0, \quad \frac{\partial \Delta S_1}{\partial x_2} < 0 \quad \text{és} \quad \frac{\partial \Delta H_1}{\partial x_2} < 0 \quad (6.4.44)$$

Hasonló módon adhatjuk meg az UCST megjelenésének termodinamikai feltételei:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial x_2} \right) < 0, \quad \frac{\partial \Delta S_1}{\partial x_2} > 0 \quad \text{és} \quad \frac{\partial \Delta H_1}{\partial x_2} > 0 \quad (6.4.45)$$

Hasonlítsuk össze az LCST-re és az UCST-re vonatkozó feltételeket a homogén elegyedés feltételeivel. Mivel a kémiai potenciál felbontható a parciális moláris entalpiából és a parciális moláris entrópiából képezett tagok összegére ( $\Delta \mu_1 = \Delta H_1 - T \Delta S_1$ ), ebből következik, hogy a (6.1.45)-ös egyenlőtlenség alapján felírhatjuk a elegyedésnek kedvező feltételeket.

$$\left( \frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial x_2} \right) < 0 \quad \frac{\partial \Delta S_1}{\partial x_2} > 0 \quad \text{és} \quad \frac{\partial \Delta H_1}{\partial x_2} < 0 \quad (6.4.46)$$

Az elegyedésnek kedvez, ha a parciális moláris entalpia (differenciális elegyedési hő) csökken, a parciális moláris entrópia pedig növekszik a 2-es komponens koncentrációjának növelésével. A fenti egyenlőtlenségek irányának megfordításával megkaphatjuk a szételegyedésnek kedvező feltételeket:

$$\left( \frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial x_2} \right) > 0 \quad \frac{\partial \Delta S_1}{\partial x_2} < 0 \quad \text{és} \quad \frac{\partial \Delta H_1}{\partial x_2} > 0 \quad (6.4.47)$$

Különböző típusú elegyekre vonatkozó termodinamikai egyenlőtlenségeket a 6.6 táblázatban foglaljuk össze.

**6.6 Táblázat:** Az alsó- és felső kritikus szételegyedési hőmérséklet megjelenésére vonatkozó feltételek.

elegy típusa	általános feltétel	$\Delta H_1$ -re vonatkozó feltétel	$\Delta S_1$ -re vonatkozó feltétel
<b>kedvező elegyedés</b>	$\left( \frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial x_2} \right) < 0$	$\frac{\partial \Delta H_1}{\partial x_2} < 0$	$\frac{\partial \Delta S_1}{\partial x_2} > 0$
<b>UCST</b>	$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial x_2} \right) < 0$	$\frac{\partial \Delta H_1}{\partial x_2} > 0$	$\frac{\partial \Delta S_1}{\partial x_2} > 0$
<b>LCST</b>	$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial x_2} \right) > 0$	$\frac{\partial \Delta H_1}{\partial x_2} < 0$	$\frac{\partial \Delta S_1}{\partial x_2} < 0$

A táblázat adatai alapján megállapíthatjuk, hogy az **UCST megjelenése az elegyedés szempontjából kedvezőtlen energetikai kölcsönhatások következménye**. Az alsó kritikus szételegyedésnél a helyzet fordított. A parciális moláris elegyedési entrópia koncentrációtól való függése tér el a kedvező elegyedés feltételétől. Az **LCST megjelenése tehát entrópia vezérelt folyamat**.

### 6.4.5 Reguláris elegyek fázisdiagramja

Először vizsgáljuk meg azt, hogy a reguláris elegynél egyáltalán előfordulhat-e a szételegyedés. Ehhez meg kell vizsgálnunk a termodinamikai instabilitás feltételét. Képezzük az oldószer kémiai potenciáljának az oldott komponens koncentrációja szerinti első deriváltját. Ennek értéke stabil oldatoknál negatív, szételegyedésnél pedig pozitív. A (6.3.13)-as egyenlet alapján

$$\left( \frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial x_2} \right)_{T,p} = -\frac{RT}{(1-x_2)} + 2wx_2 > 0 \quad (6.4.48)$$

A fenti derivált előjele csak akkor pozitív, ha teljesül az alábbi feltétel:

$$T < \frac{2wx_2(1-x_2)}{R} \quad (6.4.49)$$

Ebből levonhatjuk azt a következtetést, hogy reguláris elegynél szételegyedés csak akkor várható, ha a kicserélődési energia pozitív.

Most nézzük meg azt, hogy milyen típusú kritikus szételegyedési hőmérséklettel rendelkeznek a reguláris oldatok. Ennek eldöntése érdekében vizsgáljuk meg a parciális moláris entrópia és entalpia koncentrációtól való függését. A reguláris elegy (6.3.13)-as összefüggéssel megadott kémiai potenciálja felhasználásával írhatjuk, hogy

$$\frac{\partial \Delta S_1}{\partial x_2} = \frac{\partial}{\partial x_2} [-R \ln(1-x_2)] = \frac{R}{(1-x_2)} > 0 \quad (6.4.50)$$

$$\frac{\partial \Delta H_1}{\partial x_2} = \frac{\partial}{\partial x_2} [wx_2^2] = 2wx_2 > 0 \quad (6.4.51)$$

Ezt az eredményt, ha összevetjük a 6.4.1 táblázat adataival, akkor megállapíthatjuk, hogy **reguláris elegyeknél felső kritikus szételegyedési hőmérsékletre (UCST) számíthatunk.**

Határozzuk meg a reguláris elegy kritikus pontját. A kritikus pontra vonatkozó (6.4.38)-as feltételeket alkalmazhatjuk és meghatározhatjuk a  $T_c$  kritikus hőmérséklet és az  $x_{2,c}$  kritikus összetétel értékét. A (6.3.13)-as egyenlet alapján

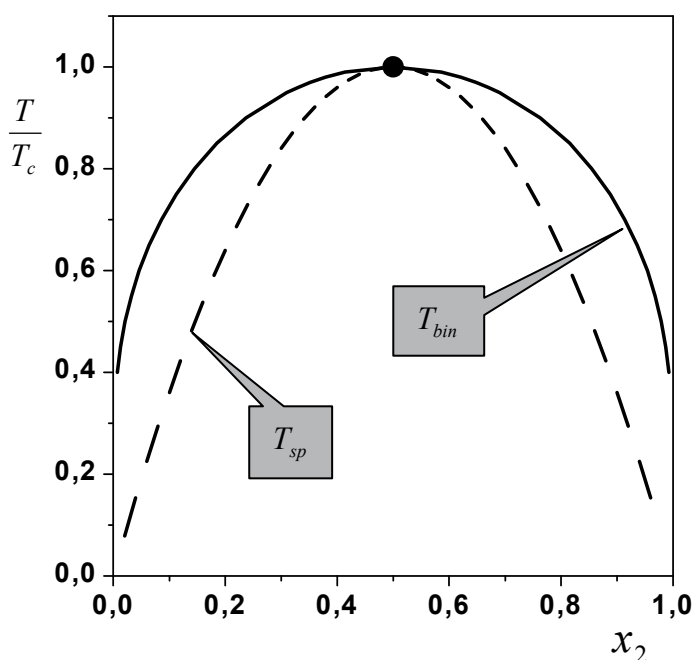
$$\left( \frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial x_2} \right)_{T,p} = -\frac{RT_c}{(1-x_{2,c})} + 2wx_{2,c} = 0 \quad (6.4.52)$$

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta \mu_1}{\partial x_2^2} \right)_{T,p} = -\frac{RT_c}{(1-x_{2,c})^2} + 2w = 0 \quad (6.4.53)$$

A fenti két egyenlet oldjuk meg  $x_{2,c}$ -re és  $T_c$ -re. Eredményül kapjuk, hogy

$$x_{2,c} = \frac{1}{2} \quad T_c = \frac{w}{2R} \quad (6.4.54)$$

A kritikus pont paramétereit alapján azt mondhatjuk, hogy a kritikus összetétel független az oldat, vagy elegy komponenseinek minőségétől, a kritikus hőmérsékletet pedig a kicserélődési energia értéke határozza meg. Vegyük észre, ha a kritikus pont paramétereit behelyettesítjük a (6.4.49)-es egyenlőtlenségbe, akkor a szételegyedés feltételére kapjuk, hogy  $T < T_c$ , ami összhangban áll a reguláris elegyek felső kritikus szételegyedési hőmérsékletével.



**6.4.7 ábra:** Reguláris elegy spinodális (---) és binodális pontokból álló fázisdiagramja, a (6.4.57)-es és a (6.4.63)-as egyenletek alapján

A kicserélődési energiát a (6.4.54)-es egyenlet alapján kifejezhetjük a kritikus hőmérséklettel. A reguláris elegy oldószerének kémiai potenciáljára ezek után azt is írhatjuk, hogy

$$\Delta\mu_1 = RT \ln(1 - x_2) + 2RT_c x_2^2 \quad (6.4.55)$$

A spinodális pontokból álló fázisdiagramot meghatározhatjuk a (6.4.36)-os feltétel alapján.

$$\left( \frac{\partial \Delta\mu_1}{\partial x_2} \right)_{T_{sp}, P} = - \frac{RT_{sp}}{(1 - x_{2,sp})} + 2w x_{2,sp} = 0 \quad (6.4.56)$$

Ezen egyenlet megoldása megadja a  $T_{sp}(x_{2,sp})$  spinodális fázisdiagramot.

$$T_{sp} = 4T_c x_{2,sp} (1 - x_{2,sp}) \quad (6.4.57)$$

A 6.4.7-es ábrán szaggatott vonal mutatja a (6.4.36)-os egyenlet alapján számított függést. Ennek inverz függvényét is kiszámíthatjuk, amely a hőmérséklet függvényében fejezi ki a spinodális koncentrációkat. Jelöljük a fázisdiagram azonos hőmérsékletéhez tartozó spinodális koncentrációkat  $x_{2,sp}^I$ -el és  $x_{2,sp}^{II}$ -vel. A (6.4.56)-os,  $x_{2,sp}$ -re nézve másodfokú egyenlet megoldásai:

$$x_{2,sp}^I = \frac{1}{2} - \sqrt{\frac{w - 2RT_{sp}}{4w}} \quad x_{2,sp}^{II} = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{w - 2RT_{sp}}{4w}} \quad (6.4.58)$$

A kicserélődési energiát kifejezhetjük a kritikus hőmérséklet segítségével, ekkor (6.4.57)-ből kapjuk

$$x_{2,sp}^I = \frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \left(1 - \frac{T_{sp}}{T_c}\right)} \quad x_{2,sp}^{II} = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \left(1 - \frac{T_{sp}}{T_c}\right)} \quad (6.4.59)$$

A binodálisok (egyensúlyi fázisdiagram) meghatározása a (6.4.37)-es összefüggés segítségével bonyolult numerikus integrálási feladat. Ehelyett most más utat választunk. Használjuk ki azt, hogy az egyensúlyban lévő  $I$ -el és  $II$ -vel jelölt fázisokban a komponensek kémiai potenciálja megegyezik.

$$\Delta\mu_1^I = RT_{bin} \ln(1 - x_2^I) + w(x_2^I)^2 = RT_{bin} \ln(1 - x_2^{II}) + w(x_2^{II})^2 = \Delta\mu_1^{II} \quad (6.4.60)$$

$$\Delta\mu_2^I = RT_{bin} \ln x_2^I + w(1 - x_2^I)^2 = RT_{bin} \ln x_2^{II} + w(1 - x_2^{II})^2 = \Delta\mu_2^{II} \quad (6.4.61)$$

Megjegyezzük, hogy a fenti két egyenlet - a Gibbs-Duhem összefüggés miatt - teljesen egyenértékű, közülük bármelyiket használhatjuk. Mivel a moláris elegyedési szabadentalpia függvény szimmetrikus az  $x_2 = x_{2,c} = 1/2$  tengelyre, ebből következik a két egyensúlyi koncentráció kapcsolata:  $x_{2,c} - x_2^I = x_{2,c} - x_2^{II}$ . Ebből rögtön adódik a két binodális koncentráció kapcsolata.

$$x_2^I = 1 - x_2^{II} \quad (6.4.62)$$

Helyettesítsük be a fenti összefüggést a (6.4.60)-as egyenletbe. Eredményül kapjuk:

$$\ln \frac{x_2^{II}}{(1 - x_2^{II})} = \frac{w}{RT_{bin}} (2x_2^{II} - 1) \quad \text{vagy} \quad \ln \frac{x_2^{II}}{(1 - x_2^{II})} = 2 \frac{T_c}{T_{bin}} (2x_2^{II} - 1) \quad (6.4.63)$$



Ezen egyenletek adott kicserélődési energiához, vagy hőmérsékletéhez tartozó numerikus megoldása megadja  $x_2^{II}$  értékét, majd a (6.4.62)-es kapcsolat felhasználásával kiszámíthatjuk az másik  $x_2^I$  egyensúlyi koncentrációt is. Az  $x_2^I$  és  $x_2^{II}$  koncentrációk segítségével megrajzolhatjuk a 6.4.7 ábrán látható binodális fázisdiagramot.

#### 6.4.6 Polimeroldatok szételegyedése

Vizsgáljuk meg, hogy milyen feltételek teljesülése esetén válhat szét egy polimeroldat két fázisra, és milyen típusú fázisdiagram várható a (6.3.45)-ös Flory-Huggins egyenlet alapján. E kérdések megválaszolása érdekében meg kell vizsgálnunk a termodinamikai instabilitás feltételét.

Először vizsgáljuk meg a fázisdiagram, ill. a kritikus pont típusát. Ennek érdekében a parciális moláris entrópia és entalpia koncentrációtól való függését kell meghatároznunk. A polimeroldat oldószerének (6.3.45)-ös kémiai potenciálját felhasználva írhatjuk, hogy

$$\frac{\partial \Delta S_1}{\partial \phi_2} = \frac{R}{(1-\phi_2)} - R \left( 1 - \frac{1}{N_p} \right) = \frac{R + R\phi_2(N_p - 1)}{(1-\phi_2)N_p} > 0 \quad (6.4.64)$$

$$\frac{\partial \Delta H_1}{\partial \phi_2} = 2RT\chi\phi_2 > 0 \quad (6.4.65)$$

Mivel  $\chi > 0$  esetben mindkét derivált pozitív, ezért a 6.6 táblázat adatai szerint **polimeroldatok szételegyedését felső kritikus szételegyedési hőmérséklet (UCST) jellemez.**

A (6.4.38)-as feltételek alapján meghatározhatjuk a kritikus ponthoz tartozó paramétereket. Most azonban a móltört helyett a térfogati törtet kell használnunk.

$$\frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial \phi_2} = 0 \quad \frac{\partial^2 \Delta \mu_1}{\partial \phi_2^2} = 0 \quad (6.4.66)$$

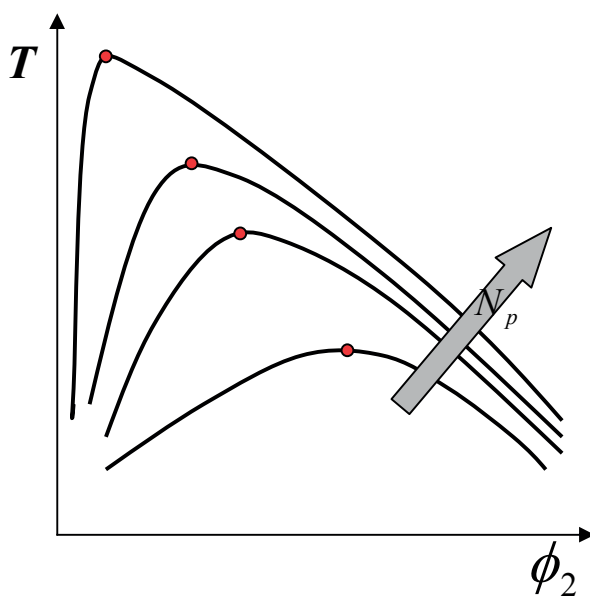
Vegyük figyelembe azt, hogy a tapasztalatok szerint a polimer-oldószer kölcsönhatásra jellemző  $\chi$  paraméter nagymértékben függ a hőmérséklettől és az oldat koncentrációjától is. Célszerű tehát a kritikus hőmérséklet helyett, a  $\chi_c$  kölcsönhatási paraméter kritikus értékét meghatározni. A (6.3.45)-ös és (6.4.66)-os egyenletek felhasználásával ezekre kapjuk, hogy

$$\phi_{2,c} = \frac{1}{1 + N_p^{1/2}} \cong N_p^{-1/2} \quad (6.4.67)$$

$$\chi_c = \frac{1}{2(1 + N_p^{-1/2})^2} \cong \frac{1}{2} + N_p^{-1/2} \quad (6.4.68)$$

**A kritikus pont koordinátáit csak a makromolekulát felépítő monomer egységek száma határozza meg.** Minél nagyobb a polimer molekulatömege, annál kisebb a kritikus koncentráció, és annál közelebb van a kritikus kölcsönhatási paraméter értéke  $\frac{1}{2}$ -hez, azaz a látszólagos idealitás  $\Theta$  állapotához. A fázisdiagram megszerkesztéséhez fontos lenne ismernünk a Huggins-féle kölcsönhatási paraméter hőmérséklettől való függését. A kísérleti tapasztalatok szerint szobahőmérséklet közelében a Huggins-féle kölcsönhatási paraméter a hőmérséklet növelésével csökken. Ebből következik, hogy a szételegyedés a hőmérséklet csökkentésével

idézhető elő. Minél nagyobb a polimer molekulatömege, annál magasabb hőmérsékleten indul meg a szételegyedés. Polimeroldatok jellegzetes fázisdiagramját a 6.4.8-as ábrán mutatjuk be. Ezen látható, hogy a különböző molekulatömegű polimerek oldatainak szételegyedési hőmérséklet-összetétel diagramja jól elkülönül egymástól. Ez lehetővé teszi a makromolekulák molekulatömeg szerinti szétválasztását, **frakcionálását**. Adott hőmérsékleten két egymással egyensúlyban lévő oldatban a makromolekulák átlagos molekulatömege is különbözik. A töményebb fázisban dúsulnak fel a nagyobb polimerizációs fokú makromolekulák.



**6.4.8 ábra:** Polimeroldatok jellegzetes egyensúlyi fázisdiagramja. A különböző molekulatömeghez tartozó kritikus pontokat  $\bullet$ -al jelöltük.

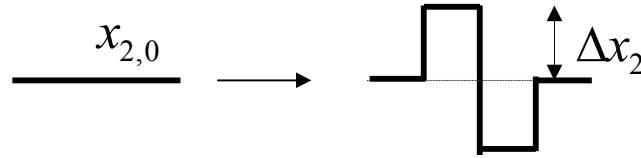
Polimeroldatoknál az egyensúlyi pontokhoz tartozó fázisdiagram számítása bonyolult és analitikusan nem kezelhető feladat.

#### 6.4.7 A szételegyedés utáni morfológia kialakulásának mechanizmusai

A termodinamikai instabilitás következtében új fázisok jelennek meg. Elegyeknél az új fázisok kétféle mechanizmus szerint képződhetnek. A termodinamikai viszonyoktól függően beszélhetünk **nukleációs növekedésről** és **spinodális szételegyedésről**.

Vizsgáljunk meg egy olyan esetet, amikor a homogén oldatban olyan változást hozunk létre (például a hőmérséklet megváltoztatásával), amely során az oldat elveszti termodinamikai stabilitását. Hozzuk létre ezt a változást két különböző összetételnél. Jelöljük az egyik koncentrációt  $x_{2,n}$ -el, míg a másikat  $x_{2,sp}$ -vel. Mindkét esetben az oldat  $x_{2,n}^I$  és  $x_{2,n}^{II}$  összetételű egymással egyensúlyban lévő fázisra válik szét.

Az instabilitás megjelenése utáni pillanatban a változások jellegét a szabadentalpia függvény tulajdonságai határozzák meg. Vizsgáljuk meg azt, hogy mi történik, ha az instabilitás következtében egy adott térrészben  $\Delta x_2 > 0$  nagyságú koncentrációs fluktuáció alakul ki. Ennek hatására a szabadentalpia megváltozása:  $\Delta_f G(\Delta x_2)$ . Az egyszerűség kedvéért tételezzük fel, hogy a vizsgált térrész egyik felében, ahogy azt a 6.4.9 ábra mutatja, az eredeti  $x_{2,0}$  koncentráció  $(x_{2,0} - \Delta x_2)$ -re csökken, a másik térrészben pedig  $(x_{2,0} + \Delta x_2)$ -re növekszik. Az anyagmennyiség állandósága miatt az  $x_{2,0}$ -nál nagyobb, és kisebb koncentrációk görbe alatti területének meg kell egyeznie. A koncentráció fluktuációt az alábbi ábrán szemléltetjük.



**6.4.9 ábra:** Lokális koncentráció fluktuáció kialakulása

A fluktuáció következtében a szabadentalpia megváltozása:

$$\Delta_f G = \frac{1}{2} [G(x_{2,0} + \Delta x_2) + G(x_{2,0} - \Delta x_2)] - G(x_{2,0}) \quad (6.4.69)$$

Ha a fluktuáció mértéke kicsi, azaz  $\Delta x_2 \ll x_{2,0}$  ekkor a  $G(x_{2,0} + \Delta x_2)$  és  $G(x_{2,0} - \Delta x_2)$  szabadentalpia függvényeket az  $x_{2,0}$  koncentráció környezetében másod-rendig sorbafejthetjük.

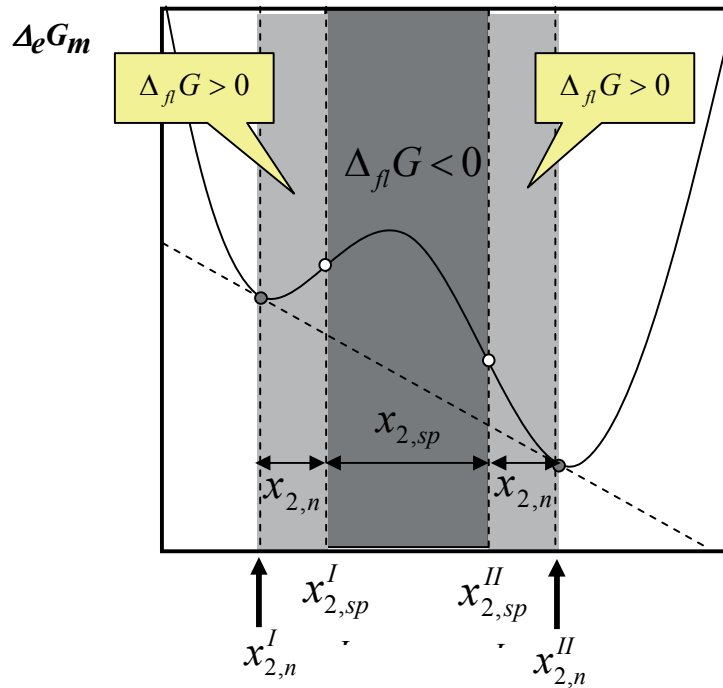
$$G(x_{2,0} + \Delta x_2) = G(x_{2,0}) + \frac{\partial G}{\partial x_2} \cdot \Delta x_2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2} \cdot (\Delta x_2)^2 \quad (6.4.70)$$

$$G(x_{2,0} - \Delta x_2) = G(x_{2,0}) - \frac{\partial G}{\partial x_2} \cdot \Delta x_2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2} \cdot (\Delta x_2)^2 \quad (6.4.71)$$

A fenti egyenletek összevonásával megkapjuk a fluktuációval kapcsolatos  $\Delta_{fl}G(\Delta x_2)$  szabadentalpia változást:

$$\Delta_{fl}G = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2} \cdot (\Delta x_2)^2 \quad (6.4.72)$$

Ebből rögtön kiolvasható, hogy a szabadentalpia függvény görbületétől függ az, hogy a spontán koncentráció fluktuáció mértéke növekedni ( $\Delta_{fl}G < 0$ ), vagy elhalni ( $\Delta_{fl}G > 0$ ) fog. A metastabil összetétel tartományában, ahol a szabadentalpia függvény görbülete pozitív (például az  $x_{2,n}^I$  és  $x_{2,sp}^I$  összetételek, valamint az  $x_{2,n}^{II}$  és  $x_{2,sp}^{II}$  koncentrációk között) a koncentráció fluktuáció kedvezőtlenül hat a szabadentalpia változására.



**6.4.10 ábra:** A mechanizmusa a szabadentalpia függvény görbületétől függ  
A spinodális pontokat  $\circ$ -al, a binodálisokat pedig  $\bullet$ -al jelöltük.

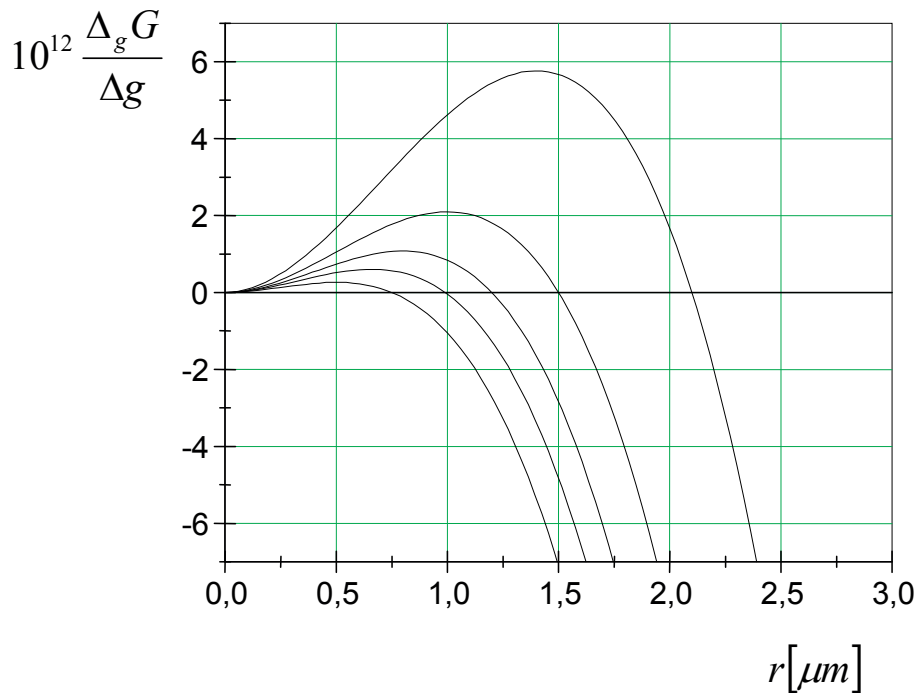
Abban a koncentráció tartományban, ahol a görbület negatív (például az  $x_{2,sp}^I$  és  $x_{2,sp}^{II}$  összetételek között) a negatív szabadentalpia változás a koncentráció fluktuáció

felerősödésének kedvez. A fentiekből következik, hogy az instabilitás e kétféle koncentráció tartományban más és más mechanizmus szerint szűnik meg.

Az  $x_{2,n}$ -el jelölt metastabil összetételeknél a koncentrációnövekedés kedvezőtlen folyamat ( $\Delta_g G > 0$ ). A szabadentalpia csökkenésének egyetlen módja, az új fázis  $x_{2,n}''$  összetételű gócként történő megjelenése. Tételezzük fel, hogy ez a fázis  $r$  sugarú gömb alakú cseppek formájában jelenik meg. Ennek következtében a szabadentalpia megváltozása két részből áll. Az egyik rész azzal a szabadentalpia csökkenéssel kapcsolatos, amely az  $x_{2,0}$  kiindulási koncentráció és a  $x_{2,n}''$  végső egyensúlyi koncentráció szabadentalpiája között van. Ha  $g$ -vel jelöljük a szabadentalpia sűrűséget, akkor  $\Delta g = g(x_{2,n}'') - g(x_{2,0}) < 0$ , és egyetlen góc képződését kísérő szabadentalpia-változás:  $\frac{4\pi}{3} r^3 \Delta g$ . A másik tag, a  $4\pi r^2$  nagyságú új felület megjelenésével kapcsolatos. Ennek pozitív előjelű szabadenergia járulékát a  $\gamma$  határfelületi feszültségnek és az új felület nagyságának szorzata adja. Egyetlen góc képződésének szabadentalpia változása tehát:

$$\Delta_g G(r) = \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta g + 4\pi r^2 \gamma \quad (6.4.73)$$

A  $\Delta_g G(r)$  mennyiséget a **gócképződés szabadentalpiájának** nevezzük.



**6.4.11 ábra:** A gócképződés relatív szabadentalpia változása a sugár függvényében  $\gamma / \Delta g$  különböző értékeinél. Balról jobbra: 0,25; 0,33; 0,4; 0,5; 0,7

A (6.4.73)-as egyenletből kiolvasható, hogy a gócképződési szabadentalpiát a méreten kívül az egységnyi felületre jutó szabadentalpia (felületi feszültség) és az egységnyi térfogatra jutó szabadentalpia is meghatározza. A 6.4.11 ábrán mutatjuk be a gócképződési szabadentalpiának a függését a góc méretétől. Látható, hogy a kis méretek tartományában a szabadentalpia növekszik. A növekedés mértéke a felületi feszültség és az oldat szabadentalpia-sűrűségének arányától függ. Minél nagyobb a felületi feszültség a szabadentalpia sűrűséghez képest, annál nagyobb a  $\Delta_g G(r)$  függvény maximuma. Jelöljük  $r^*$ -al a maximumhoz tartozó sugarat. Ennek értéke könnyen meghatározható a (6.4.73)-as egyenletből.

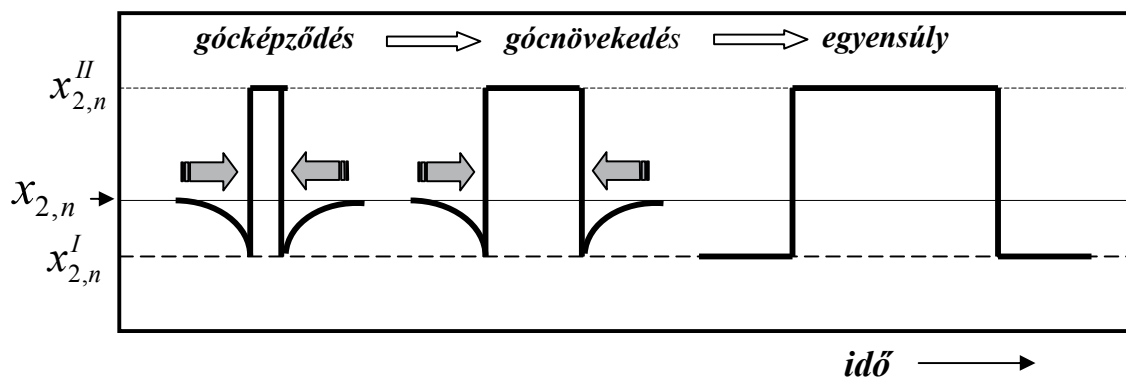
$$\frac{\partial \Delta_g G(r)}{\partial r} = 4\pi(r^*)^2 \Delta g + 8\pi\gamma r^* = 0 \quad (6.4.74)$$

Az szabadentalpia gát értékét úgy kapjuk meg, hogy (6.4.74)-ből a kritikus  $r^*$  értéket a (6.4.73)-as egyenletbe helyettesítjük.

$$\Delta_g G_{\max}(r^*) = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(\Delta g)^2} \quad \text{ahol} \quad r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta g} \quad (6.4.75)$$

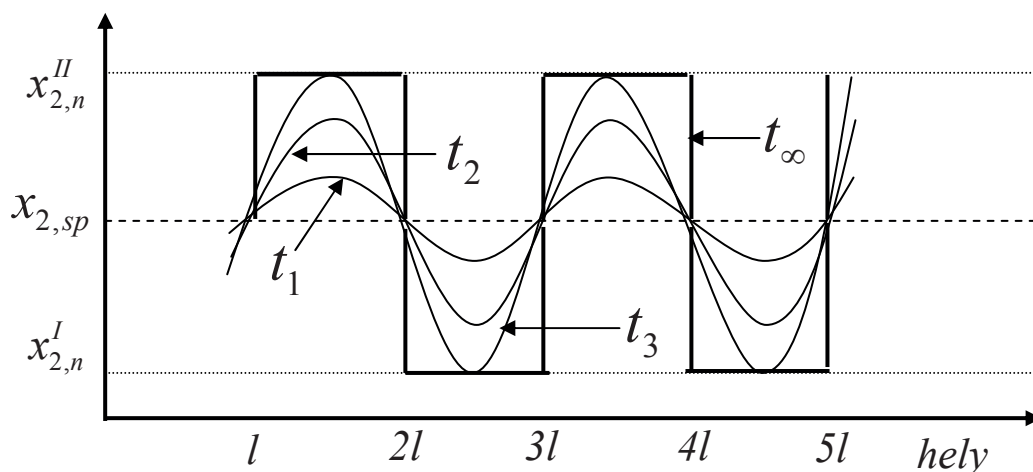
Az instabilitás megjelenésekor a rendszerben először gócok képződnek. A 6.4.11-es ábrán látható, hogy a szabadentalpia csak egy meghatározott  $r \geq r^*$  értéktől kezdve csökken. Az  $r^*$  mennyiséget kritikus gócméretnek nevezzük. Ha a góc mérete ennél kisebb, akkor annak eltűnésével csökken a szabadentalpia. Az új fázisnak csak ekkora, vagy ennél nagyobb sugarú gócai képesek tovább növekedni, egészen addig, amíg a hígabb fázis koncentrációja le nem csökken az  $x_{2,n}^I$  értékig. Ezt a 6.4.12 ábrán bemutatott folyamatot nevezzük **nukleációs növekedésnek**.

Minél közelebb vagyunk a binodális összetételhez,  $\Delta g$  értéke annál kisebb, így  $r^*$  és  $\Delta_g G_{\max}$  értéke annál nagyobb. Ebből következik, hogy a túlhűtés, amelynek során  $\Delta g$  értéke növekszik (a binodális koncentrációk egymástól jobban eltávolodnak), kedvez a gócképződésnek, mert a  $\Delta_g G_{\max}$  szabadentalpia gát csökken.



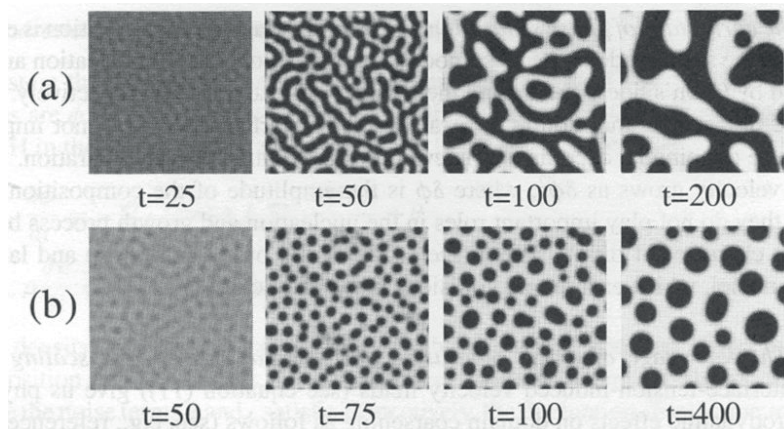
6.4.12 ábra: A nukleációs növekedés jellegzetes állomásai

Ha az instabilitás megjelenésének pillanatában a koncentrációval az  $x_{2,sp}$ -vel jelölt tartományon belül vagyunk, akkor a szételegyedés más mechanizmus szerint játszódik le. Ebben a tartományban a koncentráció megváltozása a szabadentalpia folyamatos csökkenésével jár együtt. A szételegyedés folyamatát a koncentrációs fluktuációk indítják meg, majd a hígabbá vált tartományok tovább hígulnak, a töményebb tartományok koncentrációja pedig tovább növekszik. Ez a folyamat egészen addig tart, amíg a teljes rendszer szét nem válik  $x_{2,n}^I$  és  $x_{2,n}^{II}$  összetételű, egymással egyensúlyban lévő tartományokra. A szételegyedésnek ezt a 6.4.13 ábrán bemutatott típusát **spinodális szételegyedésnek** nevezzük.



**6.4.13 ábra:** A periodikus struktúra kialakulása spinodális szételegyedés során különböző időpillanatokban.  $t_1 < t_2 < t_3 < t_{\infty}$

A spinodális szételegyedésnél gyakran alakulnak ki periodikus struktúrák.



**6.4.14 ábra:** Különböző típusú morfológiák kifejlődésének számítógépes szimulációja. (a): spinodális szételegyedés, (b) nukleációs növekedés [9]

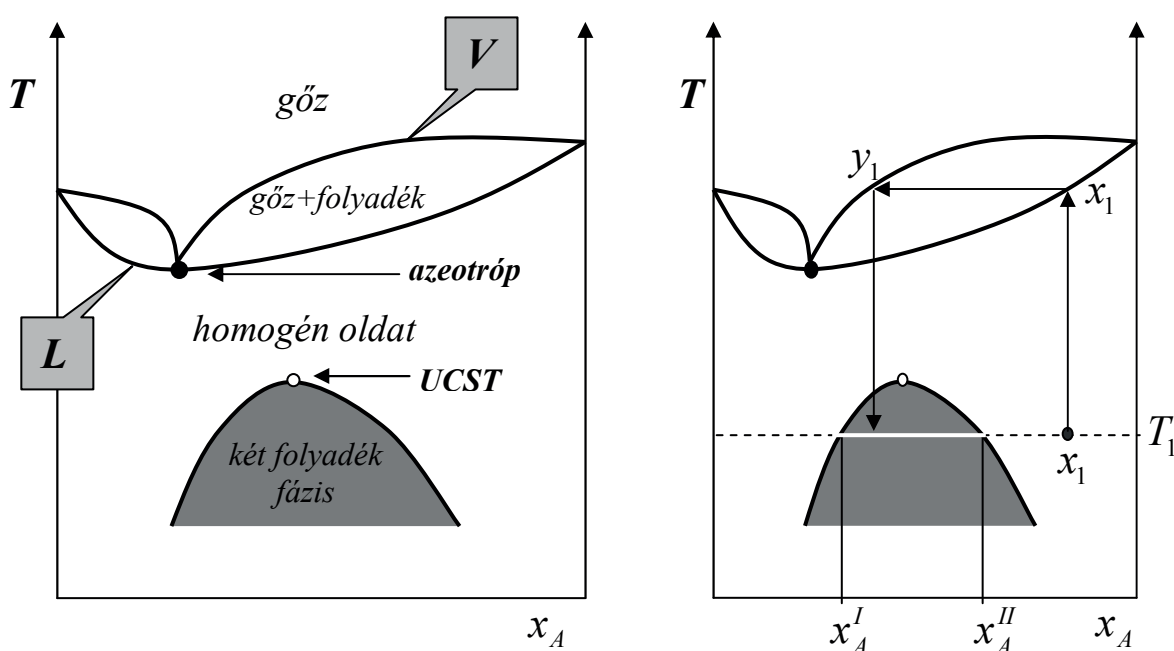


A koncentráció-fluktuáció nem nőhet minden határon túl, mert egy adott helyen a koncentráció növekedéséhez az utánpótlást, a szomszédos helyek elszegényedése jelenti. Ennek következtében a koncentráció a hely függvényében szinusz-görbe szerint változik. Az idő előrehaladtával a szinuszgörbe amplitúdója változik. A különböző hullámhosszú szinusz hullámok amplitúdói különböző sebességgel növekednek, s ezért van az, hogy csak a leggyorsabban növekvő szinusznak megfelelő  $\lambda$  periódushosszt látjuk. A kialakuló szerkezeteket a 6.4.14 ábra mutatja.

### 6.4.8 Részlegesen elegyedő folyadékok gőznyomása

Az előző fejezetekben külön vizsgáltuk a korlátlanul elegyedő folyadékok gőznyomását és binér elegyek szételegyedését. A részlegesen elegyedő folyadékok gőznyomásának értelmezéséhez e külön tárgyalt ismertek összevonásával juthatunk el.

A szételegyedésnél beszéltünk alsó (*LCST*) és felső (*UCST*) kritikus szételegyedési hőmérséklettel rendelkező folyadékelegyekről. Mivel most ezek gőznyomásáról és az elpárologtatás utáni gőztér összetételéről beszélünk, ezért elég csak az *UCST*-vel rendelkező elegyeket vizsgálni. Vizsgáljunk meg két esetet. Elsőként azt, amikor az oldat a felső kritikus szételegyedési hőmérsékletnél magasabb hőmérsékleten forr. Ekkor az  $UCST < T < T_{fp}$  hőmérséklettartományban korlátlan az elegyedés. A teljes fázisdiagram additív módon tevődik össze a folyadék-folyadék és a folyadék-gőz fázisdiagramokból. Ennek egyik esetét mutatja a 6.4.15 ábra.



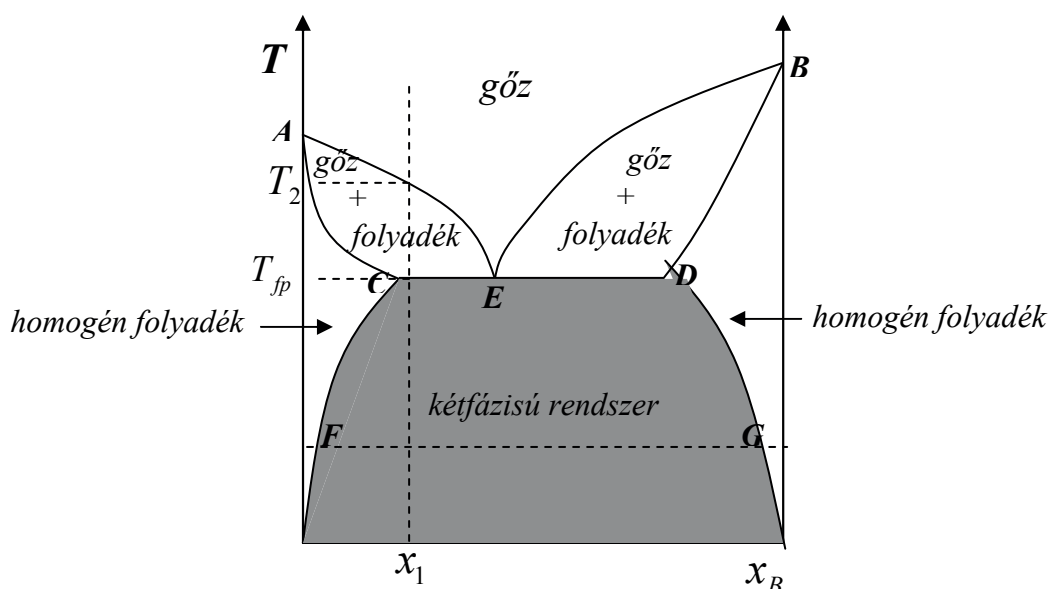
**6.4.15 ábra:** Felső kritikus szételegyedési hőmérséklettel rendelkező binér elegy fázisdiagramja és forráspont görbéje. *L* a likvidusz- és *V* a vapor görbét jelöli.

Az ábrán látszik, hogy a  $T < UCST$  hőmérséklet tartományban nem teljes az elegyedés. Az elegy koncentrációjától függően a harang alakú fázisdiagramon kívüli tartományban homogén oldat, míg belül két egymással nem elegyedő folyadék fázis van. A likvidusz görbe és a folyadék-folyadék fázisdiagram közötti tartományban homogén oldat van. A likvidusz és a vapor görbék által körbezárt tartományban folyadék és gőz van együttesen jelen. A vapor görbe feletti hőmérséklet tartományban csak gőz fordul elő.

Ha a  $T_1$  hőmérsékletű és  $x_1$  összetételű homogén elegyet melegítjük, akkor a likvidusz görbe elérésekor a folyadék  $y_1$  összetételű gőzzel lesz egyensúlyban. Ha ezt a gőzt újra

lehűtjük a  $T_1$  hőmérsékletre, akkor a kondenzátummal a kétfázisú tartományba jutunk, ahol a szételegyedés miatt  $x_A^I$  és  $x_A^{II}$  összetételű folyadék fázisok lesznek egymással egyensúlyban.

A másik esetben a felső kritikus szételegyedési hőmérsékletnél alacsonyabb hőmérsékleten forr az elegy és a likvidusz görbe és a folyadék-folyadék fázisdiagram metszi egymást. Ekkor a fázisdiagram jellege megváltozik. Egy ilyen esetet mutat az 6.4.16 ábra.



**6.4.16 ábra:** Felső kritikus szételegyedési hőmérséklettel rendelkező binér elegy torlódott fázisdiagramja és forráspont görbéje.

Képzeljünk el egy olyan  $A$  és  $B$  jelű komponensekből álló elegyet, amelynek a bruttó összetételét  $x_1$  jelöli. Az ábra szerint alacsony hőmérsékleten ez a bruttó összetétel az  $F$  és  $G$  összetétellel jelölt két egymással nem elegyedő folyadékfázisnak felel meg. A hőmérséklet emelésével mindkét folyadékfázis összetétele megváltozik az  $FC$  illetve a  $GD$  vonalak mentén. A  $T_{fp}$  forráspontnak megfelelő hőmérsékleten a teljes gőznyomás (ami a  $C$  és  $D$  pontoknál jelölt összetételekhez tartozó parciális gőznyomások összege) eléri a külső atmoszferikus nyomást. A gőzfázis összetételét az  $E$  pont jelöli. Mivel a gőzfázis a  $B$  jelű komponensből feldúsul ezért először a  $D$  összetételhez tartozó  $B$  komponensben gazdagabb folyadékfázis alakul gőzzé. Ahogy ez a fázis eltűnik, úgy  $C$  összetételhez tartozó folyadék fog forni és a forráspontja a  $CA$  vonal mentén változik. A folyadékkal egyensúlyban lévő gőztér összetételét az  $AE$  vonal mutatja.

Ha a kiindulási folyadék elegy jóval nagyobb mennyiségben tartalmazza a  $B$  jelű komponenset, akkor a forráspont a gőz összetétele az  $E$  pontnak felel meg. Ebben az esetben azonban a  $C$  összetételű folyadék párolog el először teljes mértékben, majd azt követi a  $D$  összetételű folyadék forráspontjának növekedése a  $DB$  görbe mentén.

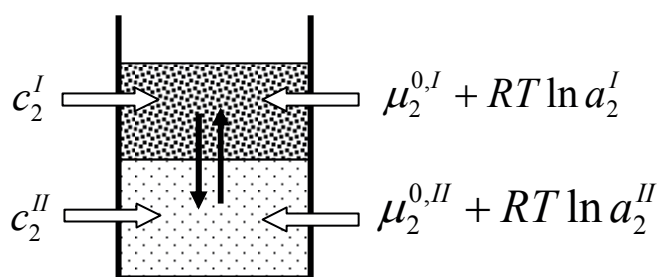
### 6.4.9 Megoszlás két oldószer között

Ha két, egymással nem elegyedő folyadékban egy újabb komponenst oldunk fel, akkor az - a tapasztalatok szerint - megoszlzik a két fázis között. Ha a két folyadék gyakorlatilag oldhatatlan egymásban, akkor a két folyadékfázis külön - külön  $c_2^I$  ill.  $c_2^{II}$  koncentrációjú kétkomponensű oldatnak tekinthető. Az egyensúly beálltával, az egymással érintkező oldatokban lévő anyag koncentrációjának hányadosa állandó. Ez a **Nernst-féle megoszlási törvény**, amely koncentrációkkal kifejezve a következő:

$$K_{m,c} = \frac{c_2^I}{c_2^{II}} \quad (6.4.76)$$

A  $K_{m,c}$  mennyiséget **megoszlási hányadosnak** nevezzük.

A fenti egyenlettel megfogalmazott tapasztalati törvény csak akkor érvényes, ha az oldott anyag molekuláris állapota mindkét oldószerben ugyanaz, tehát nem disszociál, vagy nem lép fel asszociáció.



**6.4.17 ábra:** A megoszlási egyensúly

A megoszlási egyensúly feltétele, a mindkét fázisban lévő oldott anyag kémiai potenciáljának egyenlősége.

$$\mu_2^{0,I} + RT \ln a_2^I = \mu_2^{0,II} + RT \ln a_2^{II} \quad (6.4.77)$$

Rendezzük át a fenti egyenletet úgy, hogy az egyik oldalra kerüljenek az állandó mennyiségek. Mivel a standard kémiai potenciálok adott hőmérsékleten állandók, ezért írhatjuk, hogy

$$K_{m,a} = \frac{a_2^I}{a_2^{II}} = \exp \left[ \frac{\mu_2^{0,II} - \mu_2^{0,I}}{RT} \right] \quad (6.4.78)$$

ahol  $K_{m,a}$  az aktivitásokkal definiált megoszlási hányados. Valójában az aktivitásokkal felírt megoszlási hányados állandó,  $K_{m,c}$  csak közelítés.

A fenti összefüggés alapján mondhatjuk, hogy a termodinamikai megoszlási hányadost a megoszló komponens két fázisbeli standard kémiai potenciáljainak különbsége határozza meg:

Célszerű az aktivitások helyébe koncentrációkat írni:

$$K_{m,c} = \frac{c_2^I}{c_2^{II}} = \frac{\gamma_2(c_2^{II})}{\gamma_2(c_2^I)} \cdot \exp\left[\frac{\mu_2^{0,II} - \mu_2^{0,I}}{RT}\right] = \frac{\gamma_2(c_2^{II})}{\gamma_2(c_2^I)} \cdot K_{m,a} \quad (6.4.79)$$

Mivel az aktivitási koefficiens általában függ a koncentrációtól, ezért a  $K_{m,c}$  maga is gyengén koncentrációtól függő. Az aktivitással definiált  $K_{m,a}$  megoszlási hányados meghatározása általában úgy történik, hogy  $K_{m,c}$  koncentrációtól való függésének ismeretében extrapolációval meghatározzák a  $c_2 \rightarrow 0$  határértékhez tartozó megoszlási hányadost. Ennek elvi alapját az adja, hogy a végtelen híg oldat határesetében a nem racionális aktivitásból képzett aktivitási koefficiens értéke 1. Ennek következtében, ha  $c_2 \rightarrow 0$ , akkor  $\gamma_2(c_2^{II})/\gamma_2(c_2^I) \rightarrow 1$  és  $K_{m,c} \rightarrow K_{m,a}$ .

A megoszlási egyensúlynak nagy a gyakorlati jelentősége, mivel nagy térfogatú oldat, kis koncentrációban jelen lévő anyagát úgy töményíthetjük, hogy ezt az oldatot összerázzuk olyan oldószernek a kis mennyiségével, amely nem elegyedik az oldattal és a megoszló anyagot sokkal jobban oldja. Ezt a módszert **extrakciónak** nevezzük.



***Faraday, Michael (1791-1867) angol fizikus és vegyész***

*Faraday a XIX. század egyik legnagyobb tudósa. Apja kovácsmester volt, a négygyermekes család nagy szegénységben élt. Faraday írni, olvasni, számolni a vasárnapi egyházi iskolában tanult meg. Már gyermekkorában dolgozott, újságkihordó volt egy könyvkereskedő és könyvkötő mellett, majd 14 éves korától ugyanitt könyvkötőtanonc. Rendszeresen olvasta a kötésre hozott könyveket. Később kísérleteivel nagyban hozzájárult az elektromágnesség megértéséhez. Elsőként állított elő mágneses térrel elektromos áramot, megalkotta az első elektromotort és áramgenerátort, kimutatta az elektromosság és a kémiai kötések kapcsolatát, felfedezte a mágnesség hatását a fényre, és felfedezte a diamágnességet. Kísérleteire és részben elméleti eredményeire alapozta klasszikus elektromágneses térelméletét James Clerk Maxwell.*

## 7 Elektrolit oldatok fizikai kémiája

Oldatok fizikai kémiai tulajdonságainak leírására használt mennyiségek és módszerek elektrolitoldatoknál csak bizonyos módosításokkal használhatjuk. Ennek oka az ionok töltésére vezethető vissza. A töltés mértékegysége a **Coulomb**, rövidítése C. A Coulomb megfelel 1 Amper (A) szekundumnak (s):  $C = A \cdot s$ .

Ha az oldat egyik komponense  $z$  töltésű ion, akkor Faraday törvénye szerint  $n$  mól ion,  $q = zFn$  mennyiségű töltést hordoz.  $F$  a **Faraday-állandó**. Ez megfelel 1 mól +1 töltésű ion (pl.  $H^+$ ) töltésének:  $F = N_{Av} \cdot e$ , ahol  $e$  az elemi töltés:  $1,602 \cdot 10^{-19}$  C ( az elektron töltése). A fentiek alapján a Faraday-állandó értéke: 96485 C/mol.

A töltések jelenléte miatt a kémiai energiaváltozás együtt jár elektrosztatikus munkával is, amit az eddigiek során még nem vettünk figyelembe.

**Elektrolitnak** nevezzük azokat az anyagokat, amelyekben az elektromos áramot a potenciálkülönbség hatására elmozduló ionok vezetik.

Elektrolitoldatok azokból a sztöhiometrikus összetételű, elektromosan semleges sókból vagy kovalens töltésű vegyületekből keletkeznek, amelyeknek oldásakor egymástól többé-kevésbé függetlenül mozgó, ionok jönnek létre. Oldatok esetén a semleges anyagok elektromosan töltött ionokra való szétbomlását **elektrolitikus disszociációnak** nevezzük. A disszociáció során az ionképződéshez szükséges energiát az ionok és az oldószer molekulák közötti kölcsönhatás a **szolvatáció** (vizes oldatoknál a **hidratáció**) szolgáltatja. A pozitív töltésű ionokat kationoknak, míg a negatív töltésűeket anionoknak nevezzük.

**Elektrolitolvadékokban** is ionok vezetik az elektromosságot. Ebből következik, hogy ionkötésű sók és oxidok olvadékai jól, míg a kovalens kötésű anyagok olvadékai rosszul vezetnek. Olvadékokban a vezetés az ionsugár növekedésével csökken. Így a *LiCl* olvadék jobban vezeti az áramot, mint például a *KCl* olvadék. A gyakorlatban rendszerint elektrolit olvadékok elegyét használják, mivel az elegyek olvadáspontja rendszerint alacsonyabb, mint a komponenseké külön-külön.

A **szilárd elektrolitok** olyan ionkristályok, amelyek már szobahőmérsékleten is jól vezetik az elektromosságot. Ezekben az anyagokban rendszerint a kisméretű kationok vezetnek. A töltésáram annak a következménye, hogy a hőmozgás következtében gyakorlatilag a teljes rendezetlenség állapotát éri el. Ennek következtében az ionkristályt felépítő kationrács mintegy „megolvad” a szilárdságot biztosító anionrács hézagaiban. Így a vezetésben csak a kationok vesznek részt. Általában ionvezetés azokban a szilárd kristályokban jön létre, amelyekben az egyik ion mérete jóval kisebb a másiknál ( pl. *AgI*, *CuI*, *CuBr*, *Ag<sub>2</sub>S* ).

Az elektrolitok között különlegesen fontos szerepet játszanak a savak és a bázisok. Az elektrolitok egy speciális csoportját képezik a **polielektrolitok**. Ezek olyan makromolekulák, amelyek több disszociációra képes csoportot tartalmaznak. A polielektrolitok közé sorolhatjuk a **polisavakat**, a **polibázisok**, valamint a savas és bázikus csoportokat egyaránt tartalmazó **poliamfolitokat**. Ezek olyan nagy molekulatömegű vegyületek, amelyeknek disszociációja kis- és nagyméretű ionokat eredményez. Például a poliakrilsav nátrium sója vízben  $Na^+$  ionokra és  $COO^-$  csoportokat tartalmazó polimer molekulára disszociál. A fő különbség a kismolekulájú elektrolitok és a polielektrolitok között abban van, hogy míg a kismolekulájú elektrolitok hígításával tetszés szerint növelhetjük az ionok közötti távolságot, addig polielektrolitoknál még nagy hígításnál is megmarad a molekula kémiai szerkezete által megszabott töltéssűrűség. A nem egyenletes ioneloszlás miatt a polielektrolitok oldatainak tulajdonságai még igen kis koncentrációban is jelentősen különböznek az ideális oldatokétól.

Az elektrolit rendszereket jellemzi az **elektroneutralitás**, ami azt jelenti, hogy egészükben semlegesek, bennük makroszkópikus méretekben nem válhatnak szét egymástól a pozitív és a negatív ionok.

Elektrolitoldatok termodinamikai jellemzésénél a 6.1 fejezetben ismertetett elegyképződéssel kapcsolatos mennyiségeket használjuk. Ezek közül kiemelten fontos a  $\Delta_e H$  elegyedési entalpia, a  $\Delta_e S$  elegyedési entrópia, a  $\Delta_e G$  elegyedési szabadentalpia, valamint a komponenek kémiai potenciálja. Amiért külön fejezetben foglalkozunk az elektrolitokkal, annak az az oka, hogy a **töltések elektrosztatikus kölcsönhatása miatt még a végtelenül híg elektrolit oldatok sem rendelkezhetnek az ideális oldatok tulajdonságaival.**

A töltéssel rendelkező rendszerek tárgyalásánál meg kell különböztetni két esetet.

- Vizsgálhatunk olyan **homogén** rendszert (elektrolit oldatot), melyben az ionok mennyisége és töltése nem változik, továbbá sehol sem alakul ki a rendszerben elektromos kettősréteg. Ebben az esetben a termodinamikai jellemzőket a komponensek mennyisége és kölcsönhatása határozza meg. Az elektrolitoldat fizikai kémiai tulajdonságainak leírása a töltéssel nem rendelkező oldatokéhoz hasonlóan az elegyedéssel kapcsolatos extenzív mennyiségek és a kémiai potenciálok segítségével történik meg.

- Másképpen kell eljárunk, ha a rendszerben töltések keletkeznek, vagy szűnnek meg, vagy ha olyan elektromos kettősréteg alakul ki, amelyen az ionok átjutása energiát igényel. Ebben az esetben nem tekinthetünk el a töltések keletkezéséhez és vándorlásához szükséges elektromos munkától, melyet egy új mennyiséggel, az **elektrokémiai potenciállal** veszünk figyelembe.

Mielőtt rátérnénk az elektrolit oldatok tulajdonságainak ismertetésére, meg kell ismerkednünk az elektromos alapfogalmakkal és az ioneloszlást meghatározó tényezőkkel. Ezt követően ionkristályos vegyületek oldhatóságát vizsgáljuk a solvatáció termodinamikájá alapján. Megmutatjuk, hogy ionkristályos vegyületek oldhatóságát, valamint savak és bázisok erősségét döntő módon a solvatáció (hidratáció) entalpiája és entrópiája határozza meg. Ezt követően elektrolitoldatok kolligatív tulajdonságait tárgyaljuk. A határfelületeken kialakuló töltésviszonyokkal a 9.3 fejezetben foglalkozunk.



## 7.1 Az elektrosztatika alapfogalmai: az elektromos térerősség és az elektromos potenciál

Az elektromos töltéssel rendelkező ionok a környezetük geometriai tulajdonságait fizikai tulajdonságokkal ruházzák fel. Elektromos mezőt hoznak létre, amelyben a töltött részecskére erő hat. Jelöljük a kationok töltésszámát  $z_+$ -al, az anionokét  $z_-$ -al. Ekkor a kationok töltésmennyisége  $q_+ = z_+e$ , az anionoké meg  $q_- = z_-e$ , ahol  $e$  jelöli az elemi töltést. A  $q_1$  és  $q_2$  nagyságú nyugvó töltések között vákumban ható  $f_{C,o}$  nagyságú erő egyenesen arányos a töltések szorzatával és fordítottan arányos a köztük lévő  $r_{1,2}$  távolság négyzetével (**Coulomb törvény**):

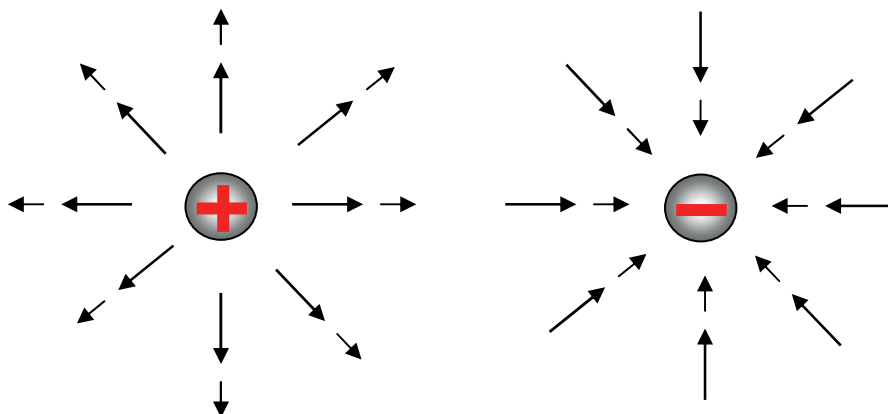
$$\mathbf{f}_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r_{1,2}^2} \cdot \mathbf{e}_{1,2} = k \cdot \frac{q_1 q_2}{r_{1,2}^2} \cdot \mathbf{e}_{1,2} \quad (7.1.1)$$

ahol  $\mathbf{f}_1$  a  $q_1$  töltésre ható erő,  $\mathbf{e}_{1,2}$  a  $q_2$ -től a  $q_1$  irányába mutató egységvektor.  $\epsilon_0$  a vákuum permittivitása (dielektromos állandója), melynek értéke  $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$ .  $k = 1/(4\pi\epsilon_0)$  az ún. **Coulomb-állandó**. Értéke  $8,9875 \cdot 10^9 \text{ Nm}^2 / \text{C}^2$ .

A  $q_2$  töltésre ható  $\mathbf{f}_2$  erő egyenlő és ellentétes az  $\mathbf{f}_1$  erővel ( $\mathbf{f}_2 = -\mathbf{f}_1$ ). Az erőt pozitív előjelűnek vesszük azonos töltésű részecskék taszításánál és negatívnak ellentétes előjelű töltések vonzásánál.

Ha több mint két töltés van egyidejűleg jelen, akkor bármelyik töltésre ható erő egyenlő az összes többi töltéstől származó Coulomb erők vektorösszegével.

A Coulomb törvény alkalmazását jelentősen megkönnyíti, ha bevezetjük az  $\mathbf{E}_o(\mathbf{r})$  **elektromos térerősséget**, amelyet egy adott  $\mathbf{r}$  pontban **az egységnyi pozitív töltésre ható, az összes többi töltéstől származó erővel definiáljuk**. Az elektromos térerősség vektor jellegű mennyiség. A vektorok iránya a pozitív töltéstől a negatív irányába mutat, ahogy azt a 7.1.1 ábra mutatja.



7.1.1 ábra: Az elektromos térerősség mint vektor mennyiség.

A  $q_2$  nagyságú töltés körül kialakuló elektromos térerősséget közvetlenül megkapjuk a (7.1.1)-es Coulomb törvényből a  $q_1 = 1$  helyettesítéssel:

$$\mathbf{E}_o(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{f}_1}{q_1} = \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \frac{q_2}{r_{1,2}^2} \cdot \mathbf{e}_{1,2} \quad (7.1.2)$$

Az elektromos térerősség *SI* mértékegység rendszerben vett dimenziója feszültség/távolság. A térerősség zérus indexe a vákumbeli értékre utal.

Ha több töltés van egyidejűleg jelen az 1-el jelölt egységnyi pozitív töltés környezetében, akkor a térerősség egy adott  $r$  pontban egyenlő az összes többi töltés járulékainak összegével (ez a **szuperpozíció** elve):

$$\mathbf{E}_o(\mathbf{r}) = \sum_j \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \frac{q_j}{r_{1,j}^2} \cdot \mathbf{e}_{1,j} \quad (7.1.3)$$

ahol a  $j$  index az 1-es töltésre ható összes többi töltésre utal,  $\mathbf{e}_{1,j}$  a  $j$ -edik töltéstől az 1-es töltés irányába mutató egységvektor.

Az elektromos tér jellemzésére más választásunk is lehet. Minden egyes térbeli ponthoz hozzárendelhetjük azt a  $\psi_o(\mathbf{r})$  elektrosztatikus energiát (**potenciált**), amelyet úgy kapunk meg, hogy az egységnyi pozitív töltést végtelen nagy távolságról az adott pontba juttatjuk, és eközben meghatározzuk az ehhez tartozó munkát, amit az elektromos tér ellenében kell végezni.

$$\psi_o(\mathbf{r}) = - \int_{\infty}^r \mathbf{E}_o(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} \quad (7.1.4)$$

Mivel az integrál értéke nem függ attól, hogy milyen úton visszük az egységnyi pozitív töltést az adott helyre, ezért az elektromos potenciál állapotfüggvény.

Vizsgáljuk meg a tér két különböző helyén, az  $A$  és  $B$  pontokban az elektromos potenciált. Az  $A$  és  $B$  helyeken lévő pozitív töltés potenciálja (7.1.4) alapján a következő:

$$\psi_{o,A} = - \int_{\infty}^A \mathbf{E}_o(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} \quad \psi_{o,B} = - \int_{\infty}^B \mathbf{E}_o(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} \quad (7.1.5)$$

Határozzuk meg a két hely elektromos potenciáljának különbségét:

$$\psi_{o,B} - \psi_{o,A} = - \int_{\infty}^B \mathbf{E}_o(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} - \left( - \int_{\infty}^A \mathbf{E}_o(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} \right) \quad (7.1.6)$$

A fenti integrál különbség nem más, mint az  $A$  és  $B$  pontokat összekötő  $\mathbf{E}_o(r)$  görbe alatti terület. Ennek megfelelően írhatjuk, hogy

$$\psi_{o,B} - \psi_{o,A} = - \int_A^B \mathbf{E}_o(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} \quad (7.1.7)$$

A potenciálkülönbség az egységnyi pozitív töltés  $A$  helyről a  $B$  helyre mozgatásának energiáját (munkáját) adja meg. A fenti kapcsolatot differenciális formában is megadható. Tekintsünk két pontot, az egyiket  $x$ -ben, a másikat meg  $(x+dx)$ -ben. Mennyi munkát végzünk, ha az egységnyi pozitív töltést az egyik pontból a másikba visszük át? Ha a két pontnak azonos az  $y$  és  $z$  koordinátája, akkor a  $dW$  nagyságú munkavégzést a potenciálok különbsége adja meg.

$$dW = \psi_o(x+dx) - \psi_o(x) = \frac{\partial \psi_o}{\partial x} \cdot dx \quad (7.1.8)$$

Mivel a térerősség az egységnyi pozitív töltésre ható erő, ugyanezen az úton a tér ellenében végzett munka:

$$dW = - \int E_{o,x} \cdot dx = -E_{o,x} \cdot dx \quad (7.1.9)$$

ahol  $E_{o,x}$  a  $\mathbf{E}_o(r)$  térerősség  $x$ -irányú komponense. A fenti két összefüggés összehasonlításából rögtön következik, hogy

$$E_{o,x} = - \frac{\partial \psi_o}{\partial x} \quad (7.1.10)$$

Hasonlóképpen kaphatjuk meg a másik két irányhoz tartozó elektromos munkát.

$$E_{o,y} = - \frac{\partial \psi_o}{\partial y} \quad E_{o,z} = - \frac{\partial \psi_o}{\partial z} \quad (7.1.11)$$

A három térirányt együtt kezelve, eredményül kapjuk:

$$\mathbf{E}_o(\mathbf{r}) = -\nabla \psi_o(\mathbf{r}) = -\text{grad} \psi_o(\mathbf{r}) \quad (7.1.12)$$

**Az elektromos térerősség a potenciál gradiensének negatívja<sup>1</sup>.** Ez az egyenlet a (7.1.4) egyenlet differenciális alakja, amelynek segítségével bármilyen elektromos teret leírhatunk a potenciáljával.

A (7.1.2)-es és (7.1.4)-es egyenletekből következik, hogy a  $q_2$  töltés környezetben az elektromos potenciál értéke vákumban az alábbi módon függ az  $r$  távolságtól:

---

<sup>1</sup> ahol  $\nabla$  gradiens operátor az  $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$  egységvektorokkal kifejezett jelentése a következő:

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{k}$$

$$\psi_{2,o}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \frac{q_2}{r} \quad (7.1.13)$$

Negatív töltésnél  $\psi_{2,o}(r) < 0$ , pozitív töltésnél meg  $\psi_{2,o}(r) > 0$ .

Összefüggő anyag (fázis) elektromos potenciálja a töltés aszimmetria következménye. Tételezzük fel, hogy minden  $10^{10}$  anion- és kation párra jut egy párnélküli anion vagy kation. Ebben az esetben 1 mól elektrolitnál a  $q$  töltésmennyiség  $9,6 \cdot 10^{-6}$  C. Képzeletben gyűjtsük össze ezt a töltést egy  $r = 0,1$  m sugarú gömb felületén. A  $q$  nagyságú töltés hatására a vákumot tartalmazó gömb elektromos potenciálja a (7.1.9)-es összefüggés alapján  $0,87 \cdot 10^6$  V. Ez a példa azt mutatja, hogy már rendkívül csekély eltérés az elektron-neutralitástól óriási potenciált eredményez. Az elektrokémiai rendszereknél észlelhető néhány voltos potenciálok kialakulásának az oka is az elektronneutralitástól való lokális eltérésre vezethető vissza. Ez eltérés ionkoncentrációban mérve olyan kicsi, hogy kémiai analitikai módszerekkel kimutathatatlan.

### 7.1.1 Az elektrosztatikus energia

A következőkben megmutatjuk azt, hogy az elektromos potenciál segítségével hogyan határozható meg az elektrosztatikus energia. Tételezzük fel, hogy vákumban (izoterm-izobár körülmények között<sup>1</sup>) a végtelenből egy  $q_1$  töltést viszünk  $q_2$ -es töltéstől  $r$  távolságra. Ennek a folyamatnak az energia (szabadentalpia) igénye a (7.1.4)-es összefüggés szerint:

$$u_{C,o}(r) = -\int_{\infty}^r q_1 \mathbf{E}_o(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} = q_1 \cdot \psi_{2,o}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \frac{q_1 q_2}{r} \quad (7.1.14)$$

Itt már figyelembe vettük azt, hogy nem az egységnyi töltést, hanem annak  $q_1$ -szeresét mozgatjuk. A fenti összefüggésben  $\psi_{2,o}(\mathbf{r})$  a  $q_1$  töltésű részecskére ható potenciál. A fenti összefüggés alapján mondhatjuk, hogy **az elektrosztatikus energia a töltésmennyiség és az elektromos potenciál szorzata.**

$$u_{C,o}(\mathbf{r}) = q_1 \cdot \psi_{2,o}(\mathbf{r}) \quad (7.1.15)$$

Az  $u_{C,o}$  energiát a szabadentalpia elektrosztatikus részének nevezzük.

Vizsgáljuk meg azt az esetet, amikor nem egy, hanem több  $q = \sum_i q_i$  töltést juttatunk el már számos elektromos töltést tartalmazó környezetbe. Több töltés esetén az elektromos potenciál a párkölcsönhatások összegeként írható fel, mert potenciálokra is igaz a szuperpozíció elve.

$$\psi_{i,o}(\mathbf{r}) = \sum_{j \neq i} \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \frac{q_j}{r_{i,j}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{r_{i,j}} \quad (7.1.16)$$

Ha a  $\psi_{i,o}$  elektromos potenciálú környezetbe juttatjuk el a  $Q_i$  töltéseket, akkor az elektromos tér ellen végzett munka (7.1.15) analógiájára:

$$u_{C,o}(\mathbf{r}) = q \cdot \psi_{i,o}(\mathbf{r}) = \sum_i q_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \frac{q_j}{r_{i,j}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \frac{q_i q_j}{r_{i,j}} \quad (7.1.17)$$

a fenti összefüggés jobb oldalán az 2-es osztóra azért van szükség, mert a dupla összegzéssel minden kölcsönhatást kétszer számolunk.

Igen sok töltés esetén eltekinthetünk attól, hogy a töltéseket mindig elemi egységenként (elektronként és/vagy protonként) összegezzük. Az egyenletes töltéeloszlást jellemezhetjük a  $\rho_v$  térfogati-, vagy a  $\rho_s$  felületi töltéssűrűséggel, amelyeknek definíciója a következő:

$$\rho_v = \frac{1}{V} \sum_i q_i \quad \rho_s = \frac{1}{A_s} \sum_i q_i \quad (7.1.18)$$

<sup>1</sup> Vákumban az izobár körülmény eleve adott.

ahol  $V$  a rendszer térfogata,  $A_s$  pedig a felülete.

Két esetet különböztethetünk meg:

- Az összes töltés a felületen helyezkedik el. Ebben az esetben a  $\psi_{s,o}$  felületi potenciált használjuk. Az összegzést integrálással helyettesítve az eredmény:

$$\psi_{s,o}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \int_{A_s} \frac{\rho_s}{r} \cdot dA_s \quad (7.1.19)$$

- A töltések egyenletes eloszlásban töltik ki a teret, ekkor a  $\psi_{V,o}$  térfogati potenciált használjuk.

$$\psi_{V,o}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \int_V \frac{\rho_V}{r} \cdot dV \quad (7.1.20)$$

A potenciálok és a töltéssűrűségek segítségével a (7.1.17)-es kifejezés analógiájára megadhatjuk elektrosztatikus energiákat is. Az  $u_{s,o}(\mathbf{r})$  felületi elektrosztatikus energiát,

$$u_{s,o}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \int_{A_s} \rho_s \psi_{s,o} dA_s \quad (7.1.21)$$

valamint a  $u_{V,o}(\mathbf{r})$  térfogati elektrosztatikus energiát a fenti, valamint az alábbi kifejezésekkel határozhatjuk meg.

$$u_{V,o}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \int_V \rho_V \psi_{V,o} dV \quad (7.1.22)$$

A következő fejezetben használjuk fel ezeket az eredményeket ionok elektrosztatikus energiájának (szabadentalpiájának) meghatározásához.

### 7.1.1.1 Ionok vákumbeli elektrosztatikus szabadentalpiája

Az előző fejezetben nem foglalkoztunk azzal a kérdéssel, hogy a töltések térbeli eloszlása milyen, mennyire egyenletesen töltik ki a vizsgált térfogatot, vagy pedig egy adott felületen helyezkednek el. Mivel ionoknál a töltések felületen helyezkednek el, ezért az utóbbi esetet kell vizsgálni.

Használjuk fel a (7.1.21)-es összefüggést, és határozzuk meg ionok elektrosztatikus energiáját. Vizsgáljuk annak a hipotetikus folyamatnak az  $u_{C,o}$  energia (szabadentalpia) igényét, amely során vákumban, az ionnal azonos méretű  $a_r$  sugarú semleges atom  $4a_r^2\pi$  nagyságú felszínére  $q$  nagyságú töltést helyezünk el egyenletesen, miközben a hőmérsékletet és a nyomást állandó értéken tartjuk. Ha az ion felületén  $q$  nagyságú töltés van, akkor a felületi töltésűrűség:

$$\rho_s = \frac{q}{4\pi a_r^2} = \frac{ze}{4\pi a_r^2} \quad (7.1.23)$$

A felületi potenciál vákumban a (7.1.19)-es összefüggés alapján:

$$\psi_{s,o}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \int_{A_s} \frac{\rho_s}{r} \cdot dA_s = \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \cdot \frac{\rho_s}{a_r} \cdot 4\pi a_r^2 = \frac{q}{4\pi\epsilon_o a_r} = \frac{ze}{4\pi\epsilon_o a_r} \quad (7.1.24)$$

Az ion elektrosztatikus szabadentalpiája pedig a (7.1.21)-es egyenlet alapján:

$$u_{C,o} = \frac{1}{2} \int_{A_s} \rho_s \psi_s dA_s = \frac{1}{2} \cdot \frac{q}{4\pi a_r^2} \cdot \frac{q}{4\pi\epsilon_o a_r} \cdot 4a_r^2\pi \quad (7.1.25)$$

A fentiekből következik, hogy egyetlen ion vákumbeli elektrosztatikus energiája (szabadentalpiája):

$$u_{C,o} = \frac{q^2}{8\pi\epsilon_o a_r} = \frac{z^2 e^2}{8\pi\epsilon_o a_r} \quad (7.1.26)$$

A fenti egyenletben szereplő  $u_{C,o}$  energiát az elmélet kidolgozójáról **Born energiának** nevezik. Ennek  $z$  töltésű ionra vonatkozó moláris értéke vákumban:

$$U_{m,o}^o = N_{Av} \frac{e^2}{8\pi\epsilon_o} \cdot \frac{z^2}{a_r} \quad (7.1.27)$$

Ebből kiolvasható, hogy **minél nagyobb az ion töltésszáma és minél kisebb a sugara, azaz minél nagyobb a töltéssűrűsége, annál nagyobb az ion töltésének a szabadentalpia járuléka**. Az is látszik, hogy az egyedi ionokra jutó elektrosztatikus energia csak az iontöltés négyzetének és az  $a_r$  ionsugárnak a hányadosától függ, más a kémiai minőségre utaló paramétertől nem függ.

A 7.1 táblázatban néhány ion méretét és  $z^2/a_r$  hányados értékét mutatjuk be. A Born energia a solvatációs folyamat (7.2.2 fejezet) vizsgálatánál játszik fontos szerepet. Látni fogjuk, hogy a moláris solvatációs szabadentalpia, valamint annak komponensei, a moláris

szolvatációs entalpia és entrópia a Born energiát meghatározó  $z^2/a_r$  hányados lineáris függvénye.

**7.1 Táblázat:** Néhány kation és anion rádiusza és a  $z^2/a_r$  hányados.

ion	$a_r / nm$	$z^2 / a_r$
$Li^+$	0,068	14,7
$Na^+$	0,1	10,0
$K^+$	0,133	7,52
$Rb^+$	0,147	6,8
$Mg^{2+}$	0,068	58,8
$Ca^{2+}$	0,099	40,4
$Sr^{2+}$	0,116	34,5
$Ba^{2+}$	0,134	29,9

ion	$a_r / nm$	$z^2 / a_r$
$F^-$	0,133	7,52
$Cl^-$	0,182	5,49
$Br^-$	0,198	5,05
$I^-$	0,220	4,54
$O^{2-}$	0,142	28,17
$S^{2-}$	0,184	21,74
$Se^{2-}$	0,197	20,30
$Te^{2-}$	0,217	18,43

A (7.1.27)-es Born energia megegyezik az ionok vákumbeli  $G_{m,q}^o$  moláris elektrosztatikus szabadentalpiájával :  $U_{m,o}^o \equiv G_{m,o}^o$  .



### 7.1.2 A töltéssűrűség és az elektromos potenciál kapcsolata

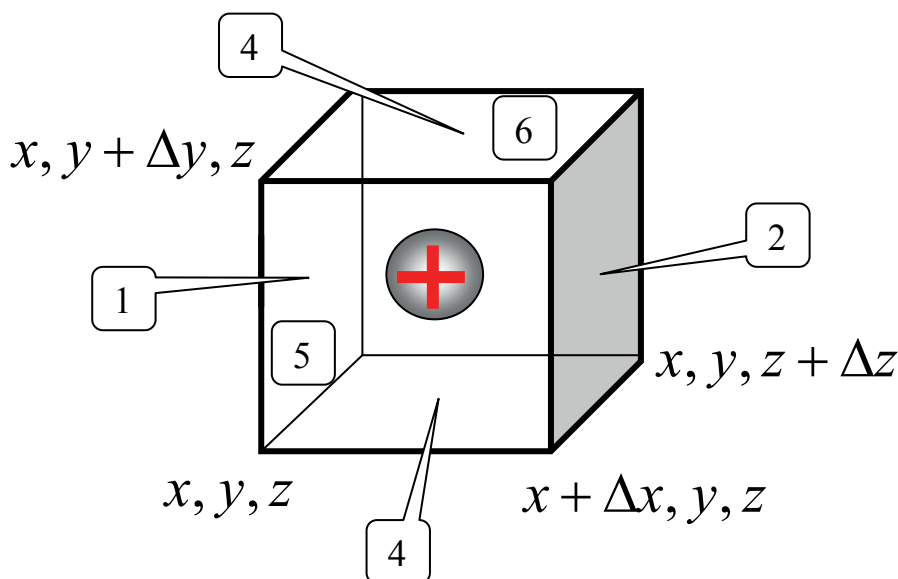
A töltések mennyiségét is kapcsolatba hozhatjuk a potenciállal. A (7.1.2)-es egyenlet megadja azt, hogy  $q_2$  töltés környezetében hogyan változik az elektromos térerősség a töltéstől mért  $r$  távolság függvényében. Vegyük észre, hogy ha térerősséget megszorozzuk tetszőleges  $r$  sugarú gömbhøj  $4r^2\pi$  nagyságú felszínével, akkor eredményül mindig ugyanazt a gömbhøj sugarától független  $q/\epsilon_0$  értéket kapjuk:

$$\mathbf{E}_o(r) \cdot 4r^2\pi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{r^2} \cdot 4r^2\pi = \frac{q}{\epsilon_0} = \frac{ze}{\epsilon_0} \quad (7.1.28)$$

Ehhez az eredményhez jutunk akkor is, ha a térrészbe található töltést nem gömbhøjjal, hanem más, tetszőleges alakú zárt felülettel burkoljuk be, valamint akkor is, ha a térrész nem egyetlen, hanem több töltést tartalmaz. Mindaddig amíg töltések tetszőleges alakú térrészben vannak, addig igaz a következő általános összefüggés:

$$\int_{A_s} \mathbf{E}_o(r) \cdot d\mathbf{A}_s = \frac{q}{\epsilon_0} = \frac{ze}{\epsilon_0} \quad (7.1.29)$$

ahol  $A_s$  tetszőleges zárt alakú felületet,  $q$  pedig tetszőleges nagyságú töltést jelent. A fenti felületi integrált a térerősség **fluxusának**<sup>1</sup> nevezzük.



7.1.2 ábra: Az elektromos fluxus meghatározásához

Alkalmazzuk a (7.1.29)-es összefüggést kisméretű kocka alakú térre. Tekintsünk egy olyan képzeletbeli kockát, amelynek élei párhuzamosak a koordináta-tengelyekkel. A kockának az origóhoz legközelebb eső csúcskoordinátái legyenek  $x$ ,

<sup>1</sup> A fluxus általános esetben egy vektor normális komponensének felületi integrálja.

$y$ ,  $z$ , és hossza  $x$  irányban  $\Delta x$ ,  $y$  irányban  $\Delta y$  és  $z$  irányban  $\Delta z$ . A kockában helyezzünk el egy  $q$  nagyságú töltést, ahogy azt a 7.1.2 ábra mutatja. Képezzük a (7.1.29) szerinti felületi integrált a kocka számozott lapfelszíneire vonatkozó fluxusok összegzésével. Az 1-es lapon a térerősség fluxusa:  $-E_o(x, y, z)\Delta y\Delta z$ . A 2-es lapon a fluxus:  $E_o(x + \Delta x, y, z)\Delta y\Delta z$ . Ha a kocka élhossza elég kicsi, akkor írhatjuk<sup>2</sup>, hogy

$$E_o(x + \Delta x, y, z) = E_o(x, y, z) + \frac{\partial E_o}{\partial x} \cdot \Delta x \quad (7.1.30)$$

Ezt figyelembe véve az  $x$ -irányú fluxusok összege:

$$E_o(x + \Delta x, y, z)\Delta y\Delta z - E_o(x, y, z)\Delta y\Delta z = \frac{\partial E_o}{\partial x} \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \quad (7.1.31)$$

Hasonló módon határozhatjuk meg a másik két irányhoz tartozó fluxusok összegeit is, amelyek

$$E_o(x, y + \Delta y, z)\Delta x\Delta z - E_o(x, y, z)\Delta x\Delta z = \frac{\partial E_o}{\partial y} \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \quad (7.1.32)$$

$$E_o(x, y, z + \Delta z)\Delta x\Delta y - E_o(x, y, z)\Delta x\Delta y = \frac{\partial E_o}{\partial z} \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \quad (7.1.33)$$

Alkalmazva a (7.1.29)-es összefüggést a teljes fluxusra, eredményül kapjuk:

$$\left( \frac{\partial E_o}{\partial x} + \frac{\partial E_o}{\partial y} + \frac{\partial E_o}{\partial z} \right) \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z = \frac{q}{\epsilon_o} = \frac{ze}{\epsilon_o} \quad (7.1.34)$$

Vegyük észre, hogy a baloldalon a zárójelben álló összeg nem más, mint az elektromos tér divergenciája. A  $\Delta x\Delta y\Delta z$  szorzat pedig a kocka térfogata. Megmutattuk tehát, hogy az infinitezimalis kocka felszínéről kifelé irányuló fluxus egyenlő a térerősség vektor divergenciájának és a kocka térfogatának szorzatával. Ez a kapcsolatot általános formában az alábbi integrálegyenlettel írható le.

$$\frac{q}{\epsilon_o} = \int_{A_s} \mathbf{E}_o(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{A}_s = \int_V \nabla \mathbf{E}_o(\mathbf{r}) \cdot dV \quad (7.1.35)$$

Mivel a baloldali felületi integrál a töltésmennyiséggel kapcsolatos, amit a töltéssűrűséggel is kifejezhetünk, ezért írhatjuk, hogy

---

<sup>2</sup> A  $\Delta x \rightarrow 0$  határesetben a differenciáhányados megegyezik a differenciálhányadossal:  $\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{E_o(x + \Delta x) - E_o(x)}{\Delta x} = \frac{\partial E_o}{\partial x}$

$$\frac{q}{\varepsilon_o} = \frac{1}{\varepsilon_o} \int_V \rho_V \cdot dV = \int_V \nabla \mathbf{E}_o(r) \cdot dV \quad (7.1.36)$$

A fenti egyenlet tetszőleges nagyságú térfogatra érvényes. Ebből következik, hogy az integrálandó mennyiségeknek is meg kell egyezniük:

$$\nabla \mathbf{E} = \frac{\rho_V}{\varepsilon_o} \quad (7.1.37)$$

A térerősség divergenciája <sup>3</sup> a töltéssűrűség és a vákum permittivitásának hányadosával egyezik meg. Ez az egyenlet az elektrosztatika egyik alapegyenlete, az elektrosztatikai **Maxwell egyenletek** közül az első.

Mivel a térerősség a potenciál gradiense, ezért a (7.1.12)-es egyenlet szerint írhatjuk, hogy

$$\nabla^2 \psi_o = -\frac{\rho_V}{\varepsilon_o} \quad (7.1.38)$$

Ez a **Poisson egyenlet**, amely a töltéssűrűség és az elektromos potenciál között teremt kapcsolatot. A gradiens divergenciája, a  $\nabla^2$  **Laplace operátor** nem más, mint

$$\nabla^2 \psi_o = \nabla \nabla \psi_o = \frac{\partial^2 \psi_o}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi_o}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi_o}{\partial z^2} \quad (7.1.39)$$

Megjegyezzük, hogy a fenti kifejezések nemcsak vákumbeli kölcsönhatások leírására alkalmazhatók. A következő fejezetben megmutatjuk, hogy közeg jelenléte „csak” egy konstanssal, a relatív permittivitással (dielektromos állandóval) módosítja az eddig tárgyalt összefüggéseket.

---

<sup>3</sup> ahol  $\nabla$  divergencia a gradiens operátorhoz hasonlóan az  $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$  egységvektorokkal kifejezett jelentése a következő:

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{k}$$

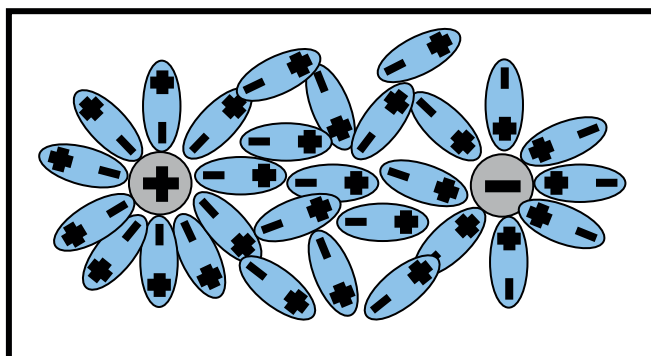
### 7.1.3 Az oldószer hatása

Oldószer jelenléte nagymértékben módosítja az elektrosztatikus kölcsönhatás erősségét és energiáját. Az oldószermolekulák elektronrendszere ugyanis „árnyékolja” a Coulomb kölcsönhatásokat. Az árnyékoló hatás mértéke a molekula elektronszerkezetének aszimmetriájától függ. Ha a molekula poláros, azaz az elektronok molekulán belüli eloszlása nem egyenletes, hanem aszimmetrikus, akkor ez a hatás erősebb, mint apoláros (szimmetrikus elektroneeloszlású) molekulák esetében. A molekulák polaritásának mértékét a **dipólus momentum**, a **permittivitás (dielektromos állandó)** jellemzi. Általában azokat a folyadékokat tekintjük **polárosnak**, amelyek molekuláinak relatív permittivitása nagyobb, mint 15. Minél polárosabb egy molekula, annál nagyobb a dielektromos állandója. A 7.2 Táblázatban megadott anyagok közül a víznek van a legnagyobb relatív permittivitása ( $\epsilon_{r,H_2O} = 80,1$ ), de léteznek anyagok még ennél nagyobb permittivitással is. Például primér- és szekundér amidok dielektromos állandója a 100-as értéket is meghaladhatja. A 15-nél kisebb relatív permittivitású anyagokat **apolárosnak** nevezzük. A szénhidrogének relatív permittivitása 2-es érték körül mozog. A 7.2 táblázatban megadjuk néhány folyadék dipólusmomentumát és relatív permittivitását.

**7.2 Táblázat:** Néhány anyag 20 °C-on gázfázisban mért dipólusmomentuma és relatív permittivitása.

Anyag	Relatív permittivitás (Dielektromos állandó)	Dipólusnyomaték Deby-ban kifejezve
víz	80,1	1,85
hangyasav	51,1	1,41
dimetil-szulfoxid	47,2	3,96
dimetil-formamid	38,3	3,82
metanol	33,0	1,7
etanol	25,3	1,7
aceton	21,0	2,88
kloroform	4,8	1,04
benzol	2,3	0
hexán	1,9	0
levegő	1,0	0

Dipólusos molekulák elektromos térben rendeződnek, mégpedig úgy, hogy negatív felükkel a pozitív, pozitív részükkel pedig a negatív töltés felé irányulnak, ahogy azt a 7.1.3 ábra mutatja. A vízmolekulák az ionok körül rendezett szerkezetű **hidrát réteget** hoznak létre. Ezt a folyamatot **hidratációnak** nevezzük. Ha az oldószer nem víz, vagy vizes oldat, akkor **szolvatációról** beszélünk. Ahogy növekszik a közeg polaritása, úgy csökken az ionokra ható elektrosztatikus erő. Ez az oka annak, hogy az ellentétes töltésű ionok oldatokban nem kapcsolódnak össze.



**7.1.3 ábra:** Poláros molekulák elhelyezkedése ionok környezetében

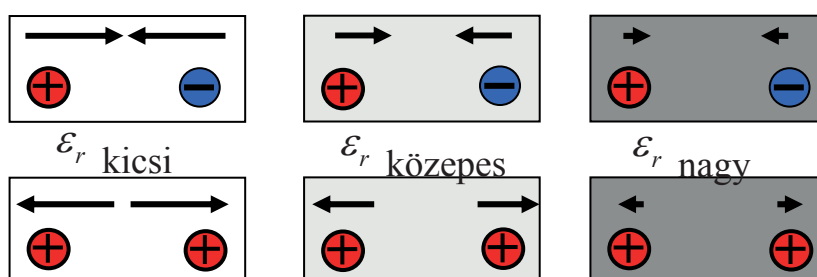
Ha két töltés kölcsönhatását vizsgáljuk  $\epsilon_r$  **relatív permittivitású** közegben, akkor a töltésekre ható erő  $1/\epsilon_r$  szer kisebb, mint vákumban (vesd össze a (7.1.1)-es összefüggéssel).

$$\mathbf{f}_C(\mathbf{r}_{1,2}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q_A q_B}{r^2} \mathbf{e}_{1,2} \quad (7.1.40)$$

A dipólusos molekulák solvatációja következtében lecsökken az ionok közti kölcsönhatás  $u_C$  energiája is. A csökkenés mértéke a közeg  $\epsilon_r$  relatív permittivitásától (dielektromos állandójától) függ:

$$u_C(r) = \frac{1}{\epsilon_r} \cdot u_{C,o}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q_A q_B}{r} \quad (7.1.41)$$

A fentiekből következik, hogy minél nagyobb a dielektromos állandó, annál kevesebb energia szükséges az ionok szétválasztásához.



**7.1.4 ábra:** Az elektrosztatikus kölcsönhatás erősségének gyengülése a közeg polaritásának növekedésével. Az azonos és különböző előjelű töltések közt ható erők a közeg dielektromos állandójának (relatív permittivitásának) növelésével csökkennek. Az ábrán a nyilak hossza az elektrosztatikus erők nagyságát szimbolizálják.

Ha a  $\text{Na}^+$  és a  $\text{Cl}^-$  ionok közti távolság  $1 \text{ nm}$ , akkor az elektrosztatikus kölcsönhatás moláris energiája víz jelenlétében  $U_{q,m} = -1,87 \text{ kJ/mol}$ , ami sokkal kisebb mint a vákumbeli

-137 kJ/mol-os érték. A nagy dielektromos állandójú víz az ionok kölcsönhatásának energiáját több mint 80-ad részére csökkenti. Ez a nagymérvű energia csökkentés felelős a víz kiváló oldó hatásáért.

A közeg elektrosztatikus árnyékoló hatását a  $l_B$  **Bjerrum hossz** jellemzi. Ez annak a távolságnak felel meg, amelynél két ion közötti  $u_C$  kölcsönhatás energiája megegyezik a  $k_B T$  termikus energiával. Egyértékű ionoknál  $q_A = q_B = e$  a Bjerrum hossz definíciója szerint

$$u_C(l_B) = k_B T = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{e^2}{l_B} \quad (7.1.42)$$

Ebből  $l_B$ -t kifejezve kapjuk, hogy

$$l_B = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{e^2}{k_B T} \quad (7.1.43)$$

A Bjerrum hossz nagymértékben függ a dielektromos állandótól és kisebb mértékben a hőmérséklettől. 25 °C-on vákumban (vagy levegőben)  $l_B = 56 \text{ nm}$ . A víz dielektromos állandója 25 °C-on  $\epsilon_r = 78,5$ . Ezt az értéket behelyettesítve a (7.1.43)-as egyenletbe a Bjerrum hossza a vákumbeli értéknél sokkal kisebb távolság,  $l_B = 0,71 \text{ nm}$  adódik.

Ha a két ellentétes töltésű ion egymástól mért távolsága kisebb, mint Bjerrum hossz, ez azt jelenti, hogy az ionok vonzó hatása érvényesül. A Bjerrum hossznál nagyobb távolságoknál már nem a Coulomb kölcsönhatás, hanem a Brown mozgás<sup>1</sup> a meghatározó.

A (7.1.42)-es és (7.1.43)-as egyenletek összevetéséből következik, hogy az elektrosztatikus kölcsönhatás energiáját kifejezhetjük a Bjerrum hosszal is:

$$\frac{u_C(r)}{k_B T} = \frac{l_B}{r} \quad (7.1.44)$$

Ha  $\epsilon_r$  relatív permittivitású közegben vizsgálunk egy  $q$  töltést, akkor annak potenciálja a hely függvényében (7.1.13)-as összefüggéshez hasonlóan írható le:

$$\psi(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q}{r} \quad (7.1.45)$$

Megjegyezzük, hogy a fenti – a távolság reciprokéval arányos – potenciálfüggés nem használható olyan kis távolságoknál, ahol a próbatöltés az elektromos mezőt létrehozó ion elektronszerkezetében okozhat változást.

Ionok Born energiáját is befolyásolja a közeg minősége. Az  $\epsilon_r$  relatív permittivitású közegben a Born energia (**moláris elektrosztatikus szabadentalpia**) értéke  $1/\epsilon_r$  szer kisebb a vákumbeli értékénél:

<sup>1</sup> A Brown mozgásról a 12.2 fejezetben lesz szó

$$G_{m,q}^o = \frac{1}{\varepsilon_r} G_{m,q}^o = N_{Av} \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_o\varepsilon_r} \cdot \frac{z^2}{a_r} \quad (7.1.46)$$

A fenti összefüggés alapján mondhatjuk, hogy a szolvatáció együtt jár a szabadentalpia megváltozásával. E szabadentalpia változás energia (entalpia) és entrópia részével a 7.2.2 fejezetben foglalkozunk.

### 7.1.4 Elektrolitoldatok komponenseinek kémiai potenciálja és aktivitása

Elektrolitok oldásakor keletkező ionok individuális kémiai potenciálja és aktivitása nem határozható meg, mivel az oldás során a kationok és anionok együttesen képződnek. (Nem létezik külön-külön kation- vagy anion oldat.) Például a nátrium-klorid esetében, nem adhatunk az oldathoz nátrium ionokat úgy, hogy közben a klorid ionok mennyisége ne változzék, ahogy azt a kémiai potenciál szigorú definíció előírja. Csak formálisan írhatjuk, hogy

$$\mu_{Na^+} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_{Na^+}} \right)_{T, p, n_{Cl^-}, n_{H_2O}} \quad (7.1.47)$$

Az oldathoz csak semleges  $NaCl$  adható, aminek következtében megváltozik az oldat szabadentalpiája. Mivel a  $NaCl$  vízben teljes mértékben disszociál ( $dn_{NaCl} = dn_{Na^+} + dn_{Cl^-}$ ), ezért a  $NaCl$  parciális moláris szabadentalpiát (kémiai potenciálját) a következőképpen is felírhatjuk:

$$\mu_{NaCl} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_{Na^+}} \right)_{T, p, n_{Cl^-}, n_{H_2O}} + \left( \frac{\partial G}{\partial n_{Cl^-}} \right)_{T, p, n_{Na^+}, n_{H_2O}} \quad (7.1.48)$$

A fenti kifejezés jobb oldala formálisan a nátriumion és a kloridion kémiai potenciáljának az összege:

$$\mu_{NaCl} = \mu_{Na^+} + \mu_{Cl^-} \quad (7.1.49)$$

$CaCl_2$  esetében,  $(dn_{CaCl_2} = dn_{Ca^{2+}} + 2 \cdot dn_{Cl^-})$  írhatjuk, hogy

$$\mu_{CaCl_2} = \mu_{Ca^{2+}} + 2\mu_{Cl^-} \quad (7.1.50)$$

A két példa mutatja, hogy bár beszélhetünk az ionok kémiai potenciáljáról, de szem előtt kell tartanunk, azt hogy kísérletekkel csak a semleges oldatot adó ionok kémiai potenciáljának összege határozható meg. A kémiai potenciál és az oldatban lévő ionok aktivitásának kapcsolata – a  $NaCl$  példáján - a következő:

$$\mu_{Na^+} = \mu_{Na^+}^o + RT \ln a_{Na^+} \quad (7.1.51)$$

$$\mu_{Cl^-} = \mu_{Cl^-}^o + RT \ln a_{Cl^-} \quad (7.1.52)$$

Mivel  $\mu_{Na^+}$ -t és  $\mu_{Cl^-}$ -t külön-külön nem ismerjük, csak a kettő összegét, ami  $\mu_{NaCl}$ -al egyezik meg, ezért (7.1.49)-es, (7.1.50)-es és (7.1.51)-es egyenletek összevonásával írhatjuk, hogy

$$\mu_{NaCl} = \mu_{NaCl}^o + RT \ln a_{Na^+} a_{Cl^-} \quad (7.1.53)$$



Az oldatban a kationok és az anionok együttesen vannak jelen, így nincs mód arra, hogy az egyedi ionaktivitásokat külön-külön meghatározzuk, csak ezek átlagértékére következtethetünk:

$$\mu_{NaCl} = \mu_{NaCl}^o + RT \ln a_{\pm}^2 \quad (7.1.54)$$

ahol  $\pm$  jelű „átlagolt” ionaktivitást, **közepes ionaktivitásnak** nevezzük. Ennek hipotetikus kapcsolata az individuális aktivitásokkal  $NaCl$  esetében a következő:

$$a_{\pm} = \sqrt{a_{Na^+} \cdot a_{Cl^-}} \quad (7.1.55)$$

A  $CaCl_2$  kémiai potenciálja a következőképpen írhatjuk:

$$\mu_{CaCl_2} = \mu_{CaCl_2}^o + RT \cdot \ln a_{Ca^{2+}} \cdot a_{Cl^-}^2 \quad (7.1.56)$$

A közepes ionaktivitást a fentihez hasonló gondolatmenettel kapjuk meg:

$$a_{\pm} = \sqrt[3]{a_{Ca^{2+}} \cdot a_{Cl^-}^2} \quad (7.1.57)$$

Teljesen általánosan, ha egy mól  $A_{v_+} B_{v_-}$  elektrolit oldásakor  $v_+ A^{z_+} + v_- B^{z_-}$  ion keletkezik, ekkor az elektrolit kémiai potenciálja:

$$\mu_{elektrolit} = v_+ \mu_+ + v_- \mu_- = \mu_{elektrolit}^o + RT \ln a_+^{v_+} a_-^{v_-} \quad (7.1.58)$$

a közepes ionaktivitás pedig:

$$a_{\pm} = \sqrt[v]{a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-}} \quad (7.1.59)$$

ahol  $v = v_+ + v_-$  a sztöchiometriai együtthatók összege. Az elektrolit kémiai potenciálja a következőképpen írható:

$$\mu_{elektrolit} = \mu_{elektrolit}^o + RT \ln a_{\pm}^v = \mu_{elektrolit}^o + RT v \ln a_{\pm} \quad (7.1.60)$$

A közepes ionaktivitás termodinamikailag jól definiált és pontosan mérhető mennyiség. Elektrolitok aktivitása konvencionálisan az aktivitási koefficiens és az  $m$  molalitás szorzata<sup>1</sup>. Például a  $Cl^-$  ion aktivitása az egyedi ionaktivitások ismeretében az alábbi lenne:

$$a_{Cl^-} = \gamma_{Cl^-} \cdot m_{Cl^-} \quad (7.1.61)$$

<sup>1</sup> Szigorúan véve a fenti összefüggésben a molalitás helyett dimenziómentes koncentrációt ( $m_{Cl^-} / m^o$ -et) kellene írni, ahol  $m^o = 1 \text{ mol / kg}$ , mert csak ebben az esetben kapunk mindkét oldalon dimenziómentes mennyiséget. A továbbiakban is eltekintünk az egységnyi koncentrációval való osztástól.

A (7.1.49)-es és (7.1.55)-ös összefüggésekből következik, hogy csak **közepes aktivitási koefficiensről** beszélhetünk, melyet  $\gamma_{\pm}$  -al jelölünk. Ezt *NaCl* oldat esetében a következőképpen definiáljuk:

$$\gamma_{\pm}^2 = \gamma_{Na^+} \cdot \gamma_{Cl^-} \quad (7.1.62)$$

*CaCl<sub>2</sub>* esetén pedig

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[3]{\gamma_{Ca^{2+}} \cdot \gamma_{Cl^-}^2} \quad (7.1.63)$$

A közepes ionaktivitási koefficiens általánosan

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[\nu]{\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-}} \quad (7.1.64)$$

A közepes ion aktivitás általános kifejezésében koncentrációként a  $m_{\pm}$  **közepes molalitást** kell használnunk, amelyet az aktivitáshoz hasonlóan definiálunk:

$$m_{\pm} = \sqrt[\nu]{m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-}} = m \sqrt[\nu]{\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}} \quad (7.1.65)$$

Például az  $m$  molalitású,  $A_2B_3$  összegképletű  $\{Pb_3(PO_4)_2\}$ , jól disszociáló só oldatának közepes molalitása:  $m\sqrt[5]{108}$  (mert  $m_+ = 2m$  és  $\nu_+ = 2$ , valamint  $m_- = 3m$  és  $\nu_- = 3$ ).

A fentiek figyelembe vételével a közepes aktivitást az alábbi összefüggéssel adhatjuk meg:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm} \quad (7.1.66)$$

$A_2B_3$  összegképletű anyag oldatát jellemző közepes aktivitás:  $a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m \cdot \sqrt[5]{108}$ .

Az eddigiek során megmutattuk a kémiai potenciál és az aktivitás kapcsolatát, de nem beszéltünk a kémiai potenciál standard állapotáról,  $\mu^\circ$ -ról. **Ionok standard állapota az a hipotetikus egységnyi közepes molalitású ( $m_{\pm} = 1 \text{ mol/kg}$ )  $p^\circ$  nyomású oldat, amelyben az iontulajdonságok a végtelenül híg oldatbeli tulajdonságokkal egyeznek meg ( $\gamma_{\pm} = 1$  és  $a_{\pm} = m_{\pm} = 1$ ).** Ebből a definícióból következik az is, hogy egy adott ion standard állapothoz tartozó koncentrációja attól is függ, hogy ionpárjának hány töltése van. Például a *NaCl* oldat esetén az  $m = m_{\pm} = 1 \text{ mol/kg}$  molalitású oldatban beszélhetünk a  $Cl^-$  ionok standard állapotáról. *MgCl<sub>2</sub>* oldatnál a klorid ion standard állapota más koncentrációnál van, ugyanis  $m_{\pm} = 4^3 m$  feltételből (7.1.65-ös egyenlet) az következik, hogy az egységnyi közepes molalitás az  $m = 4^{-3} \text{ mol/kg}$  koncentrációjú oldathoz tartozik.

### 7.1.5 Az elektrokémiai potenciál

Elektrolitoknál a  $z_i$  töltésű ion  $n_i$  mennyiségének megváltozásakor megváltozik az oldatban lévő  $q$  töltés mennyisége. E változás következtében megváltozik az  $U_c$  elektrosztatikus energia is. Mivel az elektrosztatikus energia (az elektromos munka) a  $q$  töltésmennyiség és a  $\psi$  elektromos potenciál szorzata ezért (7.1.15)-ös egyenlet alapján e változásra írhatjuk, hogy

$$dU_c = \sum_i \psi dq \quad (7.1.67)$$

A  $q$  töltésmennyiség kifejezhető az ion  $z_i$  töltésszámával és  $n_i$  mennyiségével.

$$dq = \sum_i z_i F dn_i \quad (7.1.68)$$

ahol az  $F$  **Faraday állandó** jelöli 1 mol  $z_i = +1$  töltésszámú ion töltését, ami 96485 Coulomb. A fenti két egyenlet összevonásával megkaphatjuk a  $\psi$  potenciálú oldatban a töltésváltozással kapcsolatos elektromos munkát:

$$dU_c = \sum_i \psi z_i F dn_i \quad (7.1.69)$$

Elektromos töltéssel rendelkező rendszerek esetén a fundamentális egyenletet az elektromos kölcsönhatáshoz tartozó energia taggal ki kell egészíteni. Így a belső energia teljes megváltozása az első főtétele alapján:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i \psi z_i F dn_i \quad (7.1.70)$$

Ha az  $i$ -edik komponensnek nincs töltése, akkor  $z_i = 0$ , és visszakapjuk a töltéssel nem rendelkező anyagrendszerekre vonatkozó általános egyenletet. Az elektrolitoldatokat leggyakrabban állandó hőmérsékleten és állandó nyomáson vizsgáljuk. Ekkor az anyag- és töltésforgalom a szabadentalpiával jellemezhető. Az (7.1.70)-es összefüggésből származtatható szabadentalpia a következő.

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i (\mu_i + z_i F \psi) dn_i \quad (7.1.71)$$

A fenti összefüggés szerint, ha  $z_i \neq 0$ , akkor a szabadentalpiának  $n_i$  szerinti parciális differenciálhányados nem egyezik meg a  $\mu_i$  kémiai potenciállal, hanem attól különbözik:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \mu_i + z_i F \psi \quad (7.1.72)$$

Mivel a töltéseket az ionok hordozzák, a kémiai munkát (ami  $\mu_i$ -vel kapcsolatos) nem lehet elválasztani a  $z_i F \psi$  nagyságú elektrosztatikus munkától, ezért célszerű a fenti egyenlet

jobboldalán lévő két tag összegét egyetlen kifejezésben, a  $\tilde{\mu}_i$ -vel jelölt **elektrokémiai potenciálban** összevonni:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \psi \quad (7.1.73)$$

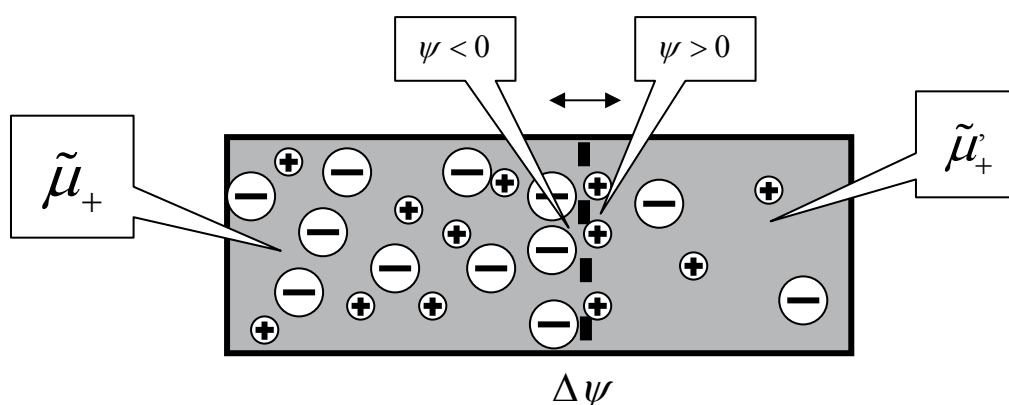
A fenti egyenletből kiolvasható, hogy ionok elektrokémiai potenciálja függ az elektromos potenciáltól. Pozitív elektromos potenciál növeli a pozitív ion potenciálját, a negatív elektromos potenciál pedig csökkenti. Az anionokra gyakorolt hatás ellentétes irányú.

Ha a  $\psi$  elektromos potenciál a térben mindenütt azonos (pl. oldatoknál a tömbfázis belsejében), akkor a (7.1.73)-as elektrokémiai potenciál vissza adja az előző fejezetben definiált kémiai potenciált. Vegyük példaként a  $NaCl$  oldatát. A (7.1.49)-es és (7.1.73)-as összefüggések alapján:  $\tilde{\mu}_{NaCl} = \tilde{\mu}_{Na^+} + \tilde{\mu}_{Cl^-} = \mu_{Na^+} + F\psi + \mu_{Cl^-} - F\psi$ . **Azonos elektromos potenciálú térben az ellentétes töltésű ionokra ugyanaz a  $\psi$  elektromos potenciál hat, így az ellentétes előjelű  $z_i F \psi$  szorzatok kioltják egymást, ennek következtében az elektrokémia potenciál megegyezik a kémiai potenciállal:  $\tilde{\mu}_{NaCl} = \mu_{NaCl}$ .** Ezen állítás másfajta bizonyítása a 7.1.5.2 fejezetben található meg.

Változó elektromos potenciálú térben az elektrokémiai potenciál szabja meg az egyensúlyi viszonyokat. Erre mutatunk be példát a következő két fejezetben. Látni fogjuk, hogy **változó potenciálú tér izoterm-izobár rendszerében az egyensúly feltétele az elektrokémiai potenciálok egyenlősége.**

### 7.1.5.1 Ozmotikus membrán egyensúly

Az elektrokémiai potenciál bevezetésének hasznosságát a következő példával szemléltetjük. Válasszunk el két azonos minőségű, de különböző koncentrációjú elektrolit oldatot olyan membránnal, amely az anionok és az oldószer számára átjárhatatlan. Mivel a membránon oldószer nem halad át, ezért az ozmózisnyomást figyelmen kívül hagyhatjuk. A töményebb oldatból a hígabb felé meginduló diffúzió az ionok szétválását okozza, mert a membránon csak a kationok tudnak áthaladni. A töltések szétválása következtében a hígabb oldat pozitív, a töményebb pedig negatív elektromos potenciál nyer. Ez a potenciálkülönbség megállítja a diffúziós folyamatot, mielőtt a kationok koncentrációja kiegyenlítődne. Az egyensúlyi állapotban tehát a membrán két oldalán lévő elektrolitoldat koncentrációja különböző marad. Megjegyezzük, hogy az egyensúly kialakulásáig átment ionmennyiség olyan csekély, hogy analitikai módszerekkel nem mutatható ki.



7.1.5 ábra: A membránegyensúly

Jelöljük a bal oldali töményebb oldatban a kationok elektrokémiai potenciálját  $\tilde{\mu}_+$ -vel. A hígabb oldatban (a jobb oldalon) a kationok elektrokémiai potenciálja  $\tilde{\mu}_+$ .

Tegyük fel, hogy  $dn_+$  mol kation vándorolt át a töményebb oldatból a hígabba. Ez az iontranszport  $\tilde{\mu}_+ dn_+$  szabadentalpia változást okozott a töményebb, és  $\tilde{\mu}_- dn_+$  nagyságú változást a hígabb oldalon. A teljes változás:

$$dG = \tilde{\mu}_+ dn_+ + \tilde{\mu}_- dn_+ \quad (7.1.74)$$

Mivel a rendszerben lévő kationok mennyisége állandó ( $dn_+ + dn_- = \text{áll.}$ ), ebből következik, hogy  $dn_+ = -dn_-$ . Ezt kihasználva a fenti összefüggést átírhatjuk:

$$dG = (\tilde{\mu}_+ - \tilde{\mu}_-) dn_+ \quad (7.1.75)$$

A termodinamikai egyensúly feltétele, hogy izoterm izobár esetben a szabadentalpiának minimuma legyen. A minimum feltétel azt jelenti, hogy az elektrokémiai potenciáloknak meg kell egyeznie.

$$\frac{dG}{dn_+} = (\tilde{\mu}_+ - \tilde{\mu}'_+) = 0 \quad \Longrightarrow \quad \tilde{\mu}_+ = \tilde{\mu}'_+ \quad (7.1.76)$$

Egyensúly akkor alakulhat ki, amikor a kationok elektrokémiai potenciálja a két oldat között kiegyenlítődik. Írjuk ki részletesen az elektrokémiai potenciál alkotóit (legyen  $z_+ = 1$ ):

$$\mu_+ + F\psi = \mu'_+ + F\psi' \quad (7.1.77)$$

Ebből a membrán két oldalán kialakuló egyensúlyi potenciálkülönbség:

$$\Delta\psi = \psi' - \psi = \frac{1}{F}(\mu_+ - \mu'_+) \quad (7.1.78)$$

A kation kémiai potenciálját kifejezhetjük a közepes aktivitással:

$$\Delta\psi = \psi' - \psi = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm}}{a'_{\pm}} \quad (7.1.79)$$

Látható, hogy a töltéssel rendelkező részecskék aktivitása és így koncentrációja egyensúlyban sem egyezik meg a két oldalon. Ne felejtjük el, hogy az egyensúlyi feltételt csak azokra az ionokra írhatjuk fel, amelyek, a membránon áthatolhatnak. Jelen esetben csak a kationokra vonatkozik! A (7.1.79)-es összefüggés érvényét veszti, ha mindkét ionfajta áthatolhat a membránon. Erről az esetről a 7.3.1 fejezetben lesz szó.

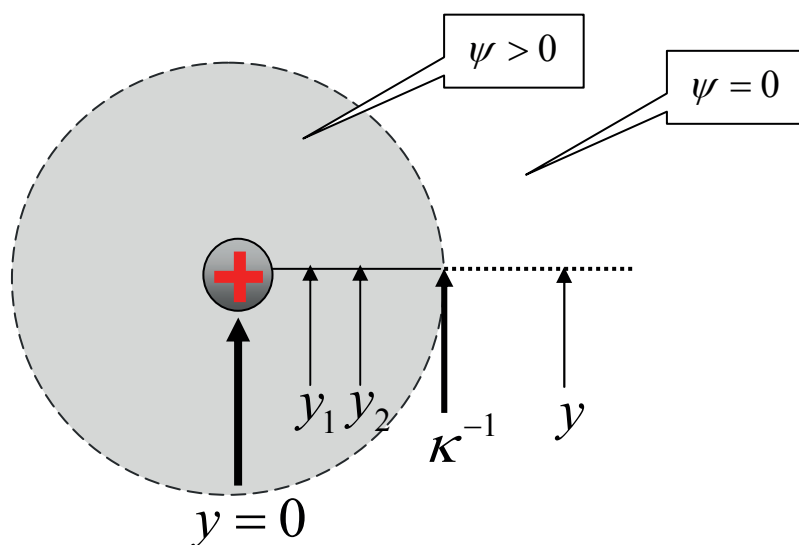
A membránpotenciál jelentős szerepet játszik emlősök idegsejtjeinek működésében. A káliumionok koncentrációja ezekben a sejtekben akár húszszorosa is lehet a sejten kívüli koncentrációnak, ami megközelítőleg  $\Delta\psi = 77\text{mV}$ -os elektromos potenciálkülönbséget okoz a sejtfa két oldala között.

### 7.1.5.2 Ionkoncentráció és az elektromos potenciál kapcsolata

Az oldatban lévő ionok vonzák a környezetükben lévő ellentétes töltésű ionokat és taszítják az azonos töltésűeket. Az ellentétes töltésű ionokat **ellenionok**nak nevezzük, az azonos töltésűeket pedig **ko-ionok**nak. Bár az oldat összességében semleges, egy kiszemelt ion környezetében statisztikus átlagban, többségben vannak a vele ellentétes töltésű ionok. Minden iont olyan „**ionatmoszféra**” vesz körül, melynek ugyanolyan nagyságú, de ellentétes előjelű az átlagos töltése mint a központi ioné. Ez az ionatmoszféra felelős az elektrosztatikus kölcsönhatások gyengítéséért, ugyanis a Coulomb kölcsönhatásokat „árnyékolja”.

Az ionatmoszférában az ionok nincsenek rögzítve, a diffúz szerkezetű rétegben szabadon változtathatják helyzetüket, így az ionatmoszféra méretét csak fiktív mennyiséggel jellemezhetjük.

A 7.1.5 fejezetben bevezettük az elektrokémiai potenciált, amelynek helyfüggetlensége az egyensúly feltétele. Használjuk ki ezt az állítást az ioneloszlás meghatározására. Válasszunk olyan elektrolit oldatot, amely egyféle kationt és egyféle aniont tartalmaz. Vizsgáljuk meg az anionok és kationok környezetében az ionatmoszférában a lokális ioneloszlást. Ezek koncentrációját jelöljük  $c_+(y)$ -nal, ill.  $c_-(y)$ -nal. Az egyszerűség kedvéért az ioneloszlást csak egy irányban, az  $y$  koordináta irányában vizsgáljuk. Mindaddig amíg egy adott helyen nem teljesül az elektroneutralitás azaz az anionok és kationok lokális koncentrációja különbözik  $c_+(y) \neq c_-(y)$  elektromos potenciál hat az ionokra.



**7.1.6 ábra:** Kation körüli ionatmoszféra, amelyen belül az elektroneutralitás nem teljesül.  $\kappa^{-1}$  jelöli az ionatmoszféra sugarát.

Válasszuk ki egy rögzített ion ionatmoszférájában  $y$  irányban két egymáshoz közeli pontot, ahogy azt a 7.1.6 ábra mutatja. Jelöljük ezek kordinátáját  $y_1$ -gyel és  $y_2$ -vel. Az egyensúly feltétele az elektrokémiai potenciálok helyfüggetlensége.

$$\frac{d\tilde{\mu}_-(y)}{dy} = 0 \quad \longrightarrow \quad \tilde{\mu}_-(y_1) = \tilde{\mu}_-(y_2) \quad (7.1.80)$$

ahol  $\tilde{\mu}_-(y_1)$  és  $\tilde{\mu}_-(y_2)$  az ellenion elektrokémiai potenciálját jelöli az  $y_1$  és  $y_2$  helyen.

A fenti egyensúlyi feltételt bármely töltéssel rendelkező komponensre fel kell írni, tehát általános esetben  $\tilde{\mu}_i(y)$  helyfüggésben az  $i$  index egyaránt vonatkozhat a kationra és anionra.

Fejezzük ki az elektrokémiai potenciált a kémiai potenciál és az elektromos potenciál segítségével.

$$\mu_i(y_1) + z_i F \psi(y_1) = \mu_i(y_2) + z_i F \psi(y_2) \quad (7.1.81)$$

Jelöljük  $c_+(y)$ -el az  $y$  helyen lévő mobilis kationok koncentrációját. Ekkor a kationok elektrokémiai potenciálja:

$$\tilde{\mu}_+(y) = \mu_+(y) + z_+ F \psi(y) = \mu_+^o(y) + RT \ln \gamma_+ c_+ + z_+ F \psi(y) \quad (7.1.82)$$

Ha  $c_-(y)$  adja meg az anionok koncentrációját, akkor az elektrokémiai potenciáljuk az  $y$  helyen:

$$\tilde{\mu}_-(y) = \mu_-(y) + z_- F \psi(y) = \mu_-^o(y) + RT \ln \gamma_- c_- + z_- F \psi(y) \quad (7.1.83)$$

Vizsgáljuk a kationok koncentrációját az  $y_1$  és  $y_2$  helyeken. Írjuk fel a (7.1.80)-as egyensúlyi feltételt:

$$\mu_+^o(y_1) + RT \ln \gamma_+ c_+(y_1) + z_+ F \psi(y_1) = \mu_+^o(y_2) + RT \ln \gamma_+ c_+(y_2) + z_+ F \psi(y_2) \quad (7.1.84)$$

Rendezzük át a fenti összefüggést úgy, hogy vegyük figyelembe a  $\mu_+^o$  standard kémiai potenciál helytől való függetlenségét.

$$\ln \frac{\gamma_+ c_+(y_2)}{\gamma_+ c_+(y_1)} = \frac{z_+ F [\psi(y_1) - \psi(y_2)]}{RT} \quad (7.1.85)$$

Mivel a közepes aktivitási koefficiens gyengén függ a koncentrációtól, ezért a fenti képlet helyett írhatjuk, hogy

$$c_+(y_2) = c_+(y_1) \exp \left[ \frac{-z_+ F [\psi(y_2) - \psi(y_1)]}{RT} \right] \quad (7.1.86)$$

Az Avogadro számmal egyszerűsíthetünk ( $F = N_{Av} \cdot e$  és  $R = N_{Av} \cdot k_B$ ). Ekkor az eredmény

$$c_+(y_2) = c_+(y_1) \exp \left[ \frac{-z_+ e [\psi(y_2) - \psi(y_1)]}{k_B T} \right] \quad (7.1.87)$$

Az anionok térbeli eloszlását a fentihez hasonló összefüggés írja le.



$$c_-(y_2) = c_-(y_1) \exp \left[ \frac{-z_- e [\psi(y_2) - \psi(y_1)]}{k_B T} \right] \quad (7.1.88)$$

A fenti két összefüggés alapján levonhatjuk azt a következtetést, hogy a lokális ionkoncentráció nagymértékben függ az elektromos potenciáltól.

Választhatjuk az  $y$  távolságot olyan nagynak is ( $y > \kappa^{-1}$ ), hogy a rögzített ion elektromos töltése már ne éreztesse hatását. Ekkor nincs különbség a kationok és anionok koncentrációjában, az elektromos potenciál zérus  $\psi(y > \kappa^{-1}) = 0$ . Jelöljük az  $y > \kappa^{-1}$  távolságoknál lévő ionkoncentrációt  $c$ -vel. A (7.1.87)-es és (7.1.88)-as összefüggéseket most már általános alakban is felírhatjuk. Az anionok eloszlására kapjuk:

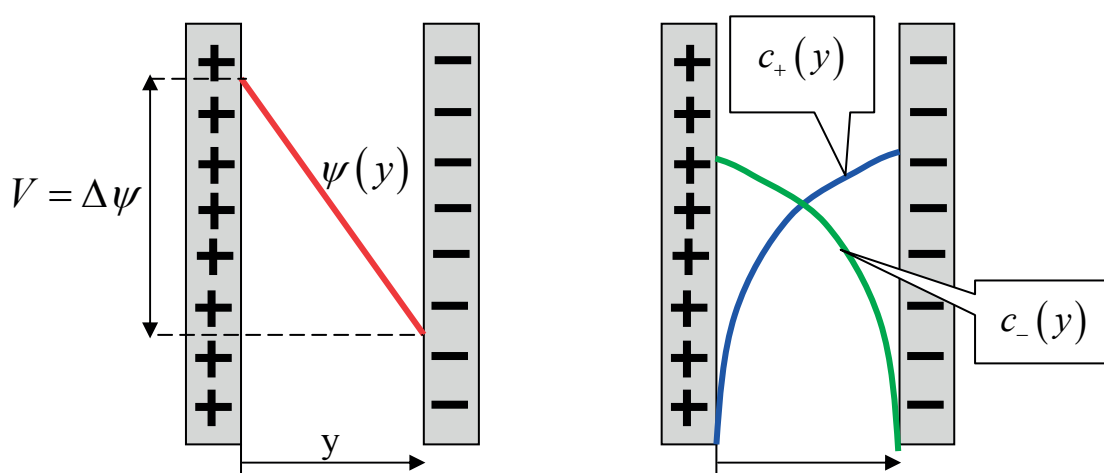
$$c_-(y) = c \exp \left[ -\frac{z_- e \cdot \psi(y)}{k_B T} \right] \quad (7.1.89)$$

A kationok térbeli eloszlása pedig

$$c_+(y) = c \exp \left[ -\frac{z_+ e \cdot \psi(y)}{k_B T} \right] \quad (7.1.90)$$

A fenti összefüggésekből kiolvashatjuk, hogy pozitív potenciálú környezetben  $\psi(y) > 0$  az anionok feldúsulnak, a kationok meg elszegényednek. Ez a tendencia annál erősebb minél nagyobb az ion töltése és minél alacsonyabb a hőmérséklet. Vegyük észre, hogy a (7.1.89)-es és (7.1.90)-es összefüggés a Boltzmann eloszlás alkalmazása ionok térbeli eloszlására.

Az itt ismertetett eredmények nem függenek attól, hogy az elektromos potenciál milyen ok következménye, hogy azt a hidrátrétegbeli egyenletlen ioneloszlás hozza létre, vagy ha azt külső elektromos hatással idézzük elő.



**7.1.7 ábra:** Ioneloszlás mesterségesen keltett elektromos térben..

Példaként vizsgáljuk meg, hogy mi történik, ha a elektrolit oldatot elektródák közé helyezünk és az elektródákra  $V$  egyenfeszültséget kapcsolunk. Az elektródákra kapcsolt feszültség a

potenciálkülönbséggel egyezik meg ( $V = \Delta\psi$ ). Az elektromos potenciál a két elektróda között lineárisan változik ahogy azt a 7.1.7 ábra mutatja. Ebben az esetben a (7.1.87)-es egyenlet alapján exponenciális ioneloszlás alakul ki. A kationok elszegényednek a pozitív elektród környezetében és feldúsúlnak a negatív elektródnál. Anionok térbeli eloszlása éppen fordított. A mindkét ionfajta fennálló koncentráció gradiense ellenére az ioneloszlás időben nem változik, mert az elektrokémiai potenciálok helyfüggetlensége miatt egyensúly alakul ki. Az ioneloszlást az elektromos potenciál gradiense határozza meg. **Ha  $\psi$  nem függ a helytől, akkor az ioneloszlás egyenletes és az elektrokémiai potenciál helyett a kémiai potenciált használhatjuk.**

### 7.1.5.3 Az elektromos potenciál és a töltés sűrűség kapcsolata

Az ionatmoszférában az  $y$  irányú teljes ionkoncentráció a kationok és az anionok koncentrációjának összege:  $c_+(y) + c_-(y)$ . A  $\rho_V$  teljes töltés sűrűség ebben az irányban

$$\rho_V(y) = \sum_i z_i e c_i(y) = N_{Av} z e [c_+(y) - c_-(y)] \quad (7.1.91)$$

ahol  $z$  az előjel nélküli töltésszámot jelenti.

A (7.1.38)-as Poisson egyenlet kapcsolja össze a töltéssűrűséget és az elektromos potenciált. Az  $\epsilon_r$  relatív permittivitású (dielektromos állandójú) közegben ez a kapcsolat a következő:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{\rho_V}{\epsilon_o \epsilon_r} \quad (7.1.92)$$

Helyettesítsük be a töltéssűrűség kifejezésébe az anionok és a kationok eloszlását leíró (7.1.89)-es és (7.1.90)-es egyenleteket, majd ezeket írjuk be a fenti összefüggésbe.

$$\nabla^2 \psi = -\frac{ze \cdot c}{\epsilon_o \epsilon_r} \cdot \left[ \exp\left(\frac{ze \cdot \psi}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{ze \cdot \psi}{k_B T}\right) \right] \quad (7.1.93)$$

Ezt az összefüggést más formában is megadhatjuk a  $\sinh(x)$  szinusz-hiperbolikus függvény segítségével.

$$\nabla^2 \psi = -\frac{N_{Av} z e c}{\epsilon_o \epsilon_r} \sinh\left(\frac{ze \psi}{k_B T}\right) \quad (7.1.94)$$

Ezt a nemlineáris másodrendű differenciálegyenlet **Poisson-Boltzmann egyenletnek** nevezi a szakirodalom. Ennek analitikus megoldása nem ismert. Kis potenciálok esetén ( $ze\psi / k_B T \ll 1$ ) a  $\sinh(y)$  függvényt Mac Lauren sorát használhatjuk. Ekkor a (7.1.94)-es egyenlet jelentősen egyszerűsödik:

$$\nabla^2 \psi = \kappa^2 \psi \quad (7.1.95)$$

ahol a reciproktávolság dimenziójú  $\kappa$  mennyiség definíciója a következő:

$$\kappa^2 = \frac{N_{Av} e^2}{\epsilon_o \epsilon_r k_B T} \cdot c \cdot z^2 = \frac{F^2}{\epsilon_o \epsilon_r R T} \cdot c \cdot z^2 \quad (7.1.96)$$

ahol  $F$  a Faraday-állandó.

A (7.1.95)-ös linearizált Poisson-Boltzmann egyenlet akkor is használható, ha az oldatfázis többféle aniont és kationt tartalmaz. Ebben az esetben a  $c \cdot z^2$  mennyiséget az  $I_m$  **ionerősséggel** helyettesíthetjük, melyet az ionok koncentrációjából és töltésszámából képzett alábbi mennyiséggel definiálunk:

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (7.1.97)$$

ahol  $m_i$  a  $z_i$  töltésű ion tömbfázisbeli molalitása<sup>2</sup>. Olyan elektrolitoknál ahol  $z_+ = 1$  és  $z_- = 1$ , az ionerősség megegyezik a molalitással. Pl. a  $NaCl$  esetében

$$I_m = \frac{1}{2} (m_{Na^+} + m_{Cl^-}) = m_{NaCl} \quad (7.1.98)$$

Többértékű ionoknál az ionerősség nagyobb, mint a molalitás. Például az  $m$  molalitású  $A_2B_3$  összegképletű, jól disszociáló só oldatának ionerőssége  $I_m = 15m$ , mert  $m_+ = 2m$   $m_- = 3m$  és  $z_+ = +3$  valamint  $z_- = -2$ .

Megjegyezzük, hogy a szakirodalomban gyakran használják a mólkonzentrációval megadott ionerősséget:

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (7.1.99)$$

ahol  $c_i$  a  $z_i$  töltésű ion tömbfázisbeli moláris koncentrációját jelöli.

Híg oldatoknál a molalitás jó közelítéssel a mólkonzentráció és az oldószer  $\rho_s$  sűrűségének a hányadosa:  $m \approx c / \rho_s$ . Mivel híg vizes oldatoknál  $\rho_s \approx 1 \text{ g/cm}^3$ , ezért a molalitással megadott ionerősség jó közelítéssel megegyezik  $I_c$ -vel.

$$I_m = \frac{1}{2\rho_s} \sum_i c_i z_i^2 \approx \frac{I_c}{\rho_s} \quad (7.1.100)$$

Az ionerősség bevezetésével kifejezhetjük a  $\kappa$  mennyiséget a (7.1.96)-os egyenletből.

$$\kappa^2 = \left( \frac{2e^2 \rho_s}{\epsilon_o \epsilon_r k_B T} \right) \cdot I_m \quad (7.1.101)$$

A  $\kappa$  mennyiség reciprokát,  $\kappa^{-1}$ -et az ionatmoszféra sugarának tekinthetjük, amelyet a szakirodalomban **Debye-hossz**nak neveznek. Ennek értelmezéséről a 7.1.5.5 fejezetben lesz szó.

A (7.1.95)-ös Poisson-Boltzmann egyenlet megoldásával meghatározhatjuk egy kiszemelt töltés környezetében az elektrosztatikus potenciál távolságtól való függését. Ehhez azonban ismerni kell a töltés nagyságát, az elektrolit koncentrációt és a geometriai viszonyokat. Leggyakrabban két szélső esetet vizsgálunk.

<sup>2</sup> A molalitás a koncentráció egyik mértékegysége. Az 1 kg oldószerhez adott mólok számát jelenti.

- Az egyik az, amikor töltéssel rendelkező sík lapra merőleges  $x$  irányban keressük a  $\psi(y)$  függést. Ez főként kolloid rendszerek stabilitásának értelmezéséhez szükséges.

- A másik eset, amikor egy rögzített töltés körül keressük a potenciál radiális irányú változását,  $\psi(r)$ -t.

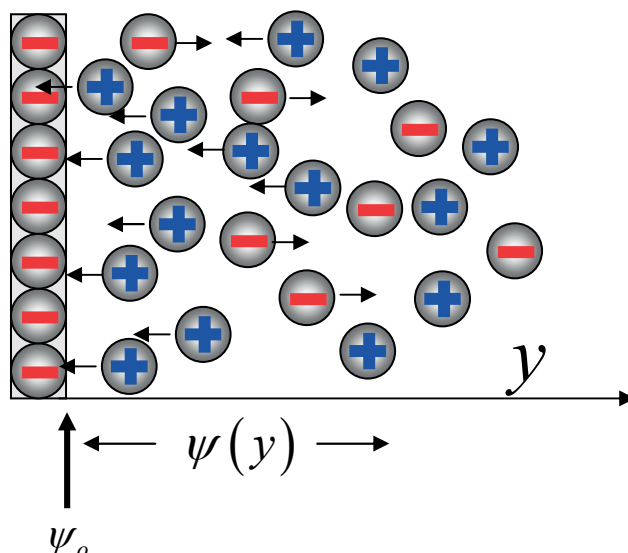
A következő fejezetekben tárgyaljuk ezeket az eseteket.

Az elektromos potenciál távolságtól való függéséből következtetéseket vonhatunk le az töltések térbeli eloszlására is. Ha összevetjük a (7.1.92)-es és (7.1.95)-ös egyenleteket, akkor ebből következik, hogy **a töltések eloszlása ellentétes előjellel követi a potenciáeloszlást.**

$$\psi(y) = -\frac{1}{\kappa^2 \epsilon_0 \epsilon_r} \cdot \rho_V(y) \quad (7.1.102)$$

#### 7.1.5.4 Az elektromos potenciál töltéssel rendelkező sík lap közelében

Vizsgáljuk meg negatív elektromos töltéssel rendelkező felület közelében az ioneloszlást. Ilyen felületek kialakulásáról a 9.4 fejezetben lesz szó. A sík felületre merőleges  $y$  irányban keressük az elektromos potenciál, valamint a kationok és anionok térbeli eloszlását. Az ioneloszlás meghatározásához  $\psi(y)$  elektromos potenciál függvény ismerete szükséges. Ezt függvényt a (7.1.95)-ös Debye-Hückel egyenlet  $y$  irányú megoldása adja.



**7.1.8 ábra:** Az elektromos potenciál függése a távolságtól. Az ábrán a nyilak a Coulomb erők irányát mutatják.

$$\frac{d^2\psi(y)}{dy^2} = \kappa^2\psi(y) \quad (7.1.103)$$

A fenti differenciálegyenletet kielégíti az alábbi függvény:

$$\psi(y) = A_1 \cdot \exp(\kappa y) + A_2 \cdot \exp(-\kappa y) \quad (7.1.104)$$

ahol az  $A_1$  és  $A_2$  konstansok értékét az alábbi két peremfeltétel segítségével határozhatjuk meg.

- A felülettől nagy távolságra ( $y \rightarrow \infty$ ) a felületi ionok töltésének hatása már nem érezhető, ezért  $\psi(y \rightarrow \infty) = 0$ . Mivel  $y \rightarrow \infty$  esetben  $\exp(-\kappa y) \rightarrow 0$ , ebből következik, hogy  $A_1 = 0$ .

- A másik feltétel arra vonatkozik, hogy a felületen ( $y = 0$ ) a  $\psi_s$  felületi potenciál  $\psi(y = 0) = A_2 = \psi_s$ .

A peremfeltételek alapján az elektromos potenciál távolságtól való függését a következő függvény írja le:

$$\psi(y) = \psi_s \cdot \exp(-\kappa y) \quad (7.1.105)$$

Ahogy távolodunk a felülettől az elektromos potenciál exponenciálisan csökken a távolsággal. A  $\kappa^{-1}$  Debye-hossz azt a távolságot jelenti, amelynél az elektromos potenciál a felületi potenciál  $e$ -ad részére csökken.

$$\psi(y = \kappa^{-1}) = \frac{\psi_s}{e} \quad (7.1.106)$$

A (7.1.105)-ös összefüggés alapján levonhatjuk azt a következtetést, hogy a  $\psi(y)$  elektromos potenciál hatótávolsága csökken  $\kappa$  növelésével. Mivel ez utóbbi mennyiség az ionerősségtől függ ( $\kappa \propto \sqrt{I_m}$ ), azért növelve az oldat ion koncentrációjának növelésével a Debye hossz egyre csökken.

A  $\rho_s$  felületi töltéssűrűséget is meghatározhatjuk az elektromos potenciál segítségével. Az elektroneutralitás miatt ugyanis a felületen lévő töltésekkel megegyező számú ellentétes töltésű iont kell találnunk az ionatmoszférájában.

$$\rho_s = -\int_0^\infty \rho_V(y) \cdot dy = \varepsilon_o \varepsilon_r \int_0^\infty \frac{d^2\psi}{dy^2} dy \quad (7.1.107)$$

A fenti összefüggés felírásánál kihasználtuk a (7.1.92)-es Poisson egyenletet. A kijelölt művelet elvégzése után eredményül kapjuk, hogy

$$\int_0^\infty \frac{d^2\psi}{dy^2} dy = \left[ \frac{d\psi}{dy} \right]_\infty - \left[ \frac{d\psi}{dy} \right]_0 \quad (7.1.108)$$

Mivel a sík felszíntől nagy távolságra az elektromos potenciál értéke a helytől függetlenül zérus, ebből következik, hogy a jobb oldalon álló különbség első tagja zérus. A második tag meg a (7.1.105)-ös egyenlet szerint

$$-\left[ \frac{d\psi}{dy} \right]_0 = \kappa \psi_s \quad (7.1.109)$$

A fenti három összefüggés alapján a felületi töltéssűrűséget kifejezhetjük a felületi potenciál, a közeg dielektromos állandója és a  $\kappa$  mennyiséggel.

$$\rho_s = \varepsilon_o \varepsilon_r \kappa \psi_s \quad (7.1.110)$$

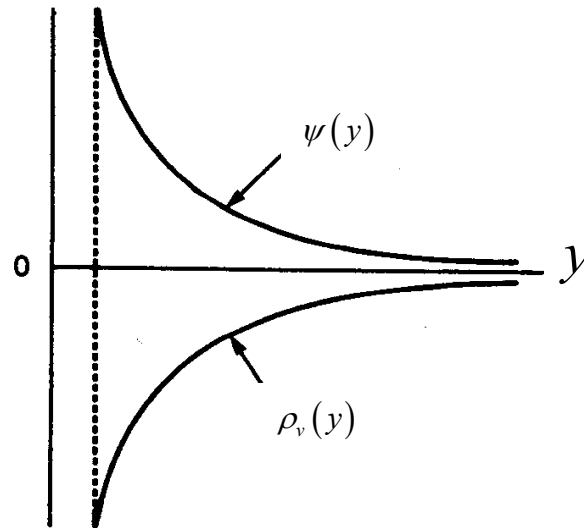
A töltéseloszlás meghatározása érdekében vonjuk össze a (7.1.102)-es és (7.1.105)-ös egyenleteket.

$$\rho_V(y) = -\kappa^2 \varepsilon_o \varepsilon_r \psi(y) = -\kappa^2 \varepsilon_o \varepsilon_r \psi_s \cdot \exp(-\kappa y) \quad (7.1.111)$$

A töltés eloszlás a felületi töltéssűrűséggel kifejezve:

$$\rho_v(y) = -\kappa \rho_s \cdot \exp(-\kappa y) \quad (7.1.112)$$

A (7.1.111)-es összefüggésből kiolvasható, hogy az elektromos potenciál és a térfogati töltéssűrűség a távolság függvényében ellentétes előjellel, jellegében hasonló viselkedést mutat. Ez látható a 7.1.9 ábrán.



**7.1.9 ábra:** Az elektromos potenciál és a térfogati töltéssűrűség függése a távolságtól.



### 7.1.5.5 Radiális elektromos potenciál- és ioneloszlás

Határozzuk meg sóoldatban egy ion körüli elektromos potenciált a sugár irányú távolság függvényében. Jelölje  $a_r$  az ion sugarát és  $ze$  a töltését. Mivel a potenciál csak a radiális irányban változik, ezért azt a  $\psi(r)$  függvény keressük, amelyet a (7.1.95)-es Poisson-Boltzmann egyenlet megoldása ad meg. Ehhez azonban át kell írni a Descart koordinátákat polár koordinátákra.

$$\nabla^2 \psi = \frac{1}{r} \frac{d^2 [r\psi(r)]}{dr^2} = \kappa^2 \psi(r) \quad (7.1.113)$$

Vegyük észre hogy a fenti egyenletben  $r\psi(r)$  játsza ugyanazt a szerepet, amit  $\psi(y)$  játszott a (7.1.103)-as összefüggésben<sup>1</sup>. A (7.1.104)-es összefüggés analógiájára írhatjuk, hogy

$$r\psi(r) = A_1 \cdot \exp(\kappa r) + A_2 \cdot \exp(-\kappa r) \quad (7.1.114)$$

azaz

$$\psi(r) = \frac{A_1}{r} \cdot \exp(\kappa r) + \frac{A_2}{r} \cdot \exp(-\kappa r) \quad (7.1.115)$$

Alkalmazzuk az előző fejezetben használt peremfeltételeket:  $\psi(r = \infty) = 0$  és így  $A_1 = 0$ . A másik feltétel: ha  $r = a_r$ , akkor  $\psi(r = a_r) = \psi_s$  és  $\psi_s = A_2 / a_r \cdot \exp(\kappa a_r)$ . Mindezek figyelembe vételével a radiális potenciál sugárirányú távolságtól való függésére kapjuk:

$$\psi(r) = \frac{a_r \psi_s}{r} \cdot \exp[-\kappa(r - a_r)] \quad \text{ha} \quad r > a_r \quad (7.1.116)$$

Határozzuk meg a  $\psi_s$  felületi potenciált. Alkalmazzuk a térerősségre vonatkozó (7.1.10)-es összefüggést, valamint a (7.1.2)-es összefüggéssel meghatározott  $E_s$  térerősséget:

$$\left. \frac{d\psi(r)}{dr} \right|_{r=a_r} = -E_s = - \frac{e}{4\pi\epsilon_o\epsilon_r} \frac{z}{a_r^2} \quad (7.1.117)$$

A  $\psi(r)$  radiális potenciál sugár szerinti deriváltját meghatározhatjuk a (7.1.116)-os egyenletből is. Az eredmény

$$\left. \frac{d\psi(r)}{dr} \right|_{r=a_r} = -\psi_s \frac{1 + \kappa a_r}{a_r} \quad (7.1.118)$$

---

<sup>1</sup> Ez jobban látható, ha átrendezzük az egyenletet:  $\frac{d^2 [r\psi(r)]}{dr^2} = \kappa^2 [r\psi(r)]$

A deriváltra vonatkozó kétféle egyenlet összehasonlításából megkapjuk a felületi potenciált:

$$\psi_s = \frac{ze}{4\pi\epsilon_o\epsilon_r a_r (1 + \kappa a_r)} \quad (7.1.119)$$

Egy kiszemelt ion körüli elektromos potenciál pedig (7.1.116)-szerint

$$\psi(r) = B_1 \cdot \frac{ze}{4\pi\epsilon_o\epsilon_r r} \exp(-\kappa r) \quad (7.1.120)$$

ahol

$$B_1 = \frac{\exp(\kappa a_r)}{(1 + \kappa a_r)} \quad (7.1.121)$$

Elektrolit mentes közegben ( $\kappa = 0$ ) és a (7.1.120)-as egyenlet vissza adja egy magányos ion (7.1.45)-ös elektromos potenciálját.

$$\psi_{ion}(r) = \frac{ze}{4\pi\epsilon_o\epsilon_r r} \quad (7.1.122)$$

Elektrolit jelenlétében ezt a potenciál csökken, mert az ion töltését a környezetben lévő többi ion árnyékolja.. Az árnyékolás mértéke az  $\exp(-\kappa r)$  exponenciális kifejezés értékétől függ.

$$\psi(r) = \psi_{ion}(r) \cdot \exp(-\kappa r) \quad (7.1.123)$$

Vegyük észre, hogy a  $r = \kappa^{-1}$  Debye hossznál teljesül, hogy a  $\psi(r = \kappa^{-1}) = \psi_{ion} / e$ .

Az töltéseloszlást is meghatározhatjuk  $\psi(r)$  függvény segítségével. A (7.1.120)-as és (7.1.102)-es egyenletek összevonása megadja az ionok sugár irányú eloszlását:

$$\rho_V(r) = -\kappa^2 \epsilon_o \epsilon_r \psi(r) = B_2 \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \quad r \geq a_r \quad (7.1.124)$$

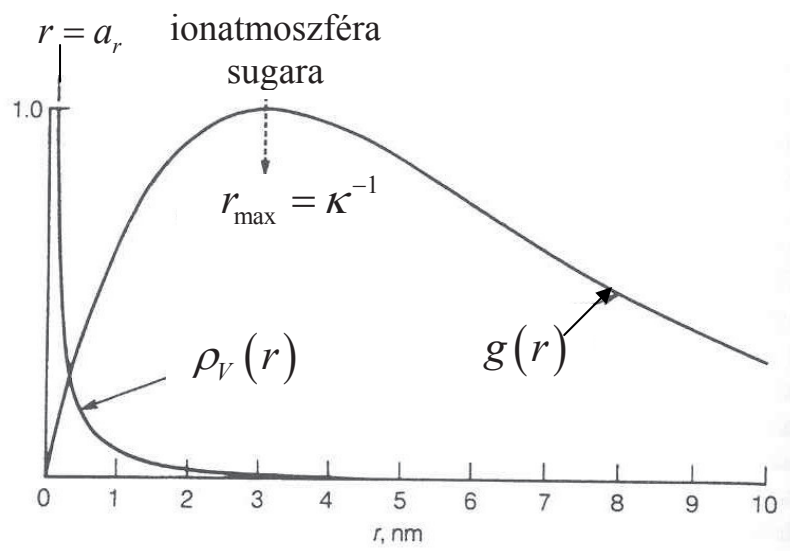
ahol a  $B_2$  -be vontuk össze a sugártól nem függő mennyiségeket.

$$B_2 = -\kappa^2 \frac{ze \cdot \exp(\kappa a_r)}{4\pi(1 + \kappa a_r)} \quad (7.1.125)$$

A  $\rho_V(r)$  függvény az  $r = a_r$  maximális értékétől kezdve fokozatosan csökken, ahogy a távolság növekszik. Ezt mutatja a 7.1.10 ábra.

Minél erősebb az ionok közötti elektrosztatikus kölcsönhatás, annál nagyobb mértékben tér el egy kiszemelt ion környezetében a lokális koncentráció az átlagostól. Ezt az elektrosztatikus kölcsönhatások következtében kialakuló rendeződést a 3.1.2 fejezetben ismertetett párkorrelációs függvénnyel jellemezhetjük. A  $g(r)$  párkorrelációs függvény adja meg azt, hogy egy kiszemelt iontól  $r$  távolságra lévő helyen milyen mértékben tér el a egy

másik ion előfordulási valószínűsége az átlagostól. A  $g(r)$  függvény meghatározásához nem kell mást tennünk, mint meghatározni egy kiszemelt iontól  $r$  távolságban lévő gömbhéjban az ion számát, majd ezt elosztani a gömbhéj vastagságával. Az  $r$  távolságban lévő gömbhéjban a lokális koncentráció  $\rho_V(r)$ . A  $\Delta r$  vastagságú gömbhéj térfogata  $4r^2\pi \cdot \Delta r$ . Az ebben lévő ionok száma  $4r^2\pi \cdot \Delta r \cdot \rho_V(r)$ . A párkorrelációs függvény tehát:  $g(r) = 4r^2\pi \cdot \rho_V(r)$ . A 7.1.10 ábra mutatja a párkorrelációs függvényt.



**7.1.10 ábra:** Radiális ioneloszlás és a párkorrelációs függvény. A számításhoz  $I_m = 0,01$  -es ionerősséget használtunk, ami megfelel  $\kappa^{-1} = 3,04$  nm-es Debye hosszaknak. [10]

Az ábrán látható, hogy míg a  $\rho_V(r)$  ionkoncentráció a távolság monoton csökkenő függvénye, addig a  $g(r)$  párkorrelációs függvénynek maximuma van. A maximum hely az  $r_{\max} = \kappa^{-1}$  helynél található. Mivel a párkorrelációs függvény az  $r$  távolságra lévő ellenionok megtalálásának valószínűségét adja meg, ezért a **Debye hossz az a távolság amelynél legnagyobb valószínűséggel található ellenion**. Ezért tekinthetjük a Debye hosszt az ionatmoszféra sugarának.

**7.3 táblázat:** Az ionatmoszféra sugara vizes oldatokban 25 C-on. A Debye hossz értékét *nm*-ben adjuk meg.

Koncentráció mol/dm <sup>3</sup>	Az ionatmoszféra átlagos sugara nm-ben			
	Az elektrolit típusa $z_+$ , $z_-$			
	1, -1	1, -2	2, -2	
$10^{-4}$	30,4	17,6	15,2	
$10^{-3}$	9,6	5,55	4,81	
$10^{-2}$	3,04	1,76	1,53	
$10^{-1}$	0,96	0,55	0,48	
krisztallográfiai ionsugarak nm-ben	$Na^+$	0,10	$Ca^{2+}$	0,10
	$Cl^-$	0,18	$S^{2-}$	0,18
	$I^-$	0,22	$Ba^{2-}$	0,14

A (7.1.96)-os és (7.1.101)-es egyenletek szerint a Debye hossz nagymértékben függ az ionerősségtől, amit a koncentráció és az ionok töltésszámának négyzetet határoz meg.

A 7.3 táblázatban különböző típusú elektrolitok ionatmoszférájának sugarát mutatjuk be az összetétel függvényében. Az összehasonlítás érdekében megadjuk néhány ion krisztallográfias ionsugarát is. A táblázat adatai alapján megállapítható, hogy az ionatmoszféra vastagsága híg oldatban akár két nagyságrenddel is nagyobb lehet az ion méreténél. Az is látszik, hogy a töménység és a töltésszám növelésével jelentősen csökken az ionatmoszféra sugara.

### 7.1.5.6 A közepes ionaktivitási koefficiens a Debye-Hückel elmélet alapján

Az elektrolitoldatok, ellentétben a töltés nélküli részecskéket tartalmazó oldatokkal, még kis koncentrációban sem tekinthetők ideális oldatoknak. Az ideális viselkedéstől való eltérésért az elektrosztatikus kölcsönhatások a felelősek. Ez a hatás jóval erősebb, mint a töltéssel nem rendelkező anyagok oldatainak nemideális viselkedését okozó van der Waals féle kölcsönhatások. A legtöbb nemideális fizikai kémiai sajátság jó közelítéssel leírható pusztán az elektrosztatikus energia figyelembevételével.

A reális és az ideális elektrolitoldat kémiai potenciálja közötti különbség a közepes aktivitási koefficienssel fejezhető ki. Ennek (7.1.66)-os definíciójából következik a kémiai potenciálban mutatkozó különbség. Írjuk át az  $a_{\pm} = m_{\pm} \cdot \gamma_{\pm}$  összefüggést az alábbi formába:

$$RT \ln a_{\pm} - RT \ln m_{\pm} = RT \ln \gamma_{\pm} \quad (7.1.126)$$

Mivel az elektrosztatikus energia része a belső energiának és a szabadentalpiának is, ezért a szokásos eljárással kiszámítható az ionok kémiai potenciáljának és így a közepes aktivitási koefficiensnek az elektrosztatikus járuléka.

Képzeljünk el egy olyan elektrolit oldatot, amelyben az ionatmoszféra középponti ionjának  $z_i$  elektrosztatikus töltését gondolatban kikapcsoljuk. Ekkor nincs elektrosztatikus kölcsönhatás a centrális ion és a töltéssel rendelkező ionatmoszféra között. A nemideális viselkedés azzal az elektromos munkával kapcsolatos, amelyet akkor kell végeznünk, ha a központi ion  $q_i = z_i e$  nagyságú töltését a végtelenből az ionatmoszféra  $\psi_{iatm}$  potenciálú terén keresztül a centrális ion helyére juttatjuk. Az ehhez szükséges  $u_C$  elektromos munka a (7.1.15)-ös összefüggés szerint a  $q_i$  töltésmennyiség és az ionatmoszféra potenciáljának a szorzata:

$$u_C = \psi_{iatm} \cdot q_i = \psi_{iatm} \cdot z_i e \quad (7.1.127)$$

Most határozzuk meg az ionatmoszféra  $\psi_{iatm}$  potenciálját. Az előző fejezetben a (7.1.123)-as egyenlettel meghatároztuk egy ion és a környezetében lévő elektromos kettősréteg együttes  $\psi(r)$  potenciálját. Ebből úgy kapjuk meg az ionatmoszféra elektromos potenciálját, hogy levonjuk belőle az ion szolvátréteg nélküli  $\psi_{ion}$  elektromos potenciálját. Az ionatmoszféra potenciálja tehát

$$\psi_{iatm} = \psi - \psi_{ion} = \psi_{ion}(r) \cdot \exp(-\kappa r) - \psi_{ion}(r) = \psi_{ion}(r) [\exp(-\kappa r) - 1] \quad (7.1.128)$$

Ebbe helyettesítsük be a központi szolvátrétegnélküli ion (7.1.13)-as potenciálját, eredményül kapjuk:

$$\psi_{iatm} = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \cdot [\exp(-\kappa r) - 1] \quad (7.1.129)$$

Ha az ionerősség nem túl nagy, akkor a fenti kifejezésben az exponenciális tagot helyettesíthetjük a Mac Laurin sorával.

$$\exp(-\kappa r) \approx 1 - \kappa r + \frac{(\kappa r)^2}{2} + \dots + \quad \text{ha } \kappa r \ll 1 \quad (7.1.130)$$

A négyzetes és az annál magasabb rendű tagok elhanyagolása után az ionatmoszféra potenciáljára kapjuk, hogy

$$\psi_{iatm} \approx \frac{z_j e}{4\pi\epsilon_o\epsilon_r} \cdot \kappa \quad (7.1.131)$$

A központi ion elektromos „feltöltésével” járó munka (7.1.127) szerint:

$$u_C \approx \frac{z_i z_j \cdot e^2}{4\pi\epsilon_o\epsilon_r} \cdot \kappa \quad (7.1.132)$$

$u_C$  egyetlen ion feltöltésével kapcsolatos elektromos energia. Mólnyi mennyiségnél a moláris elektrosztatikus energia ennek Avogadro számszorosa:

$$U_{m,C} = N_{Av} \cdot u_C \approx \frac{N_{Av} z_i z_j e^2}{8\pi\epsilon_o\epsilon_r} \cdot \kappa \quad (7.1.133)$$

A fenti összefüggésbe 4-es helyébe azért került 8-as, mert minden ionnal kétszer számoltunk: egyszer, mint az ionatmoszféra tagjával, másodszer, mint a centrális ionnal.

Az ideális (töltéssel nem rendelkező) és reális elektrolit kémiai potenciálja közötti energia különbség (7.1.126) szerint  $RT \ln \gamma_{\pm}$ , ami mólnyi mennyiségű ion „feltöltéséhez” szükséges elektromos munkával (moláris elektrosztatikus szabadentalpiával) egyezik meg.

$$RT \ln \gamma_{\pm} \approx \frac{N_{Av} z_+ z_- e^2}{8\pi\epsilon_o\epsilon_r} \cdot \kappa \quad (7.1.134)$$

Ebből kifejezve a közepes aktivitási koefficiens logaritmusát és az Avogadro számmal egyszerűsítve az eredmény:

$$\ln \gamma_{\pm} \approx -|z_i z_j| \frac{e^2 \cdot \kappa}{8\pi\epsilon_o\epsilon_r k_B T} \quad (7.1.135)$$

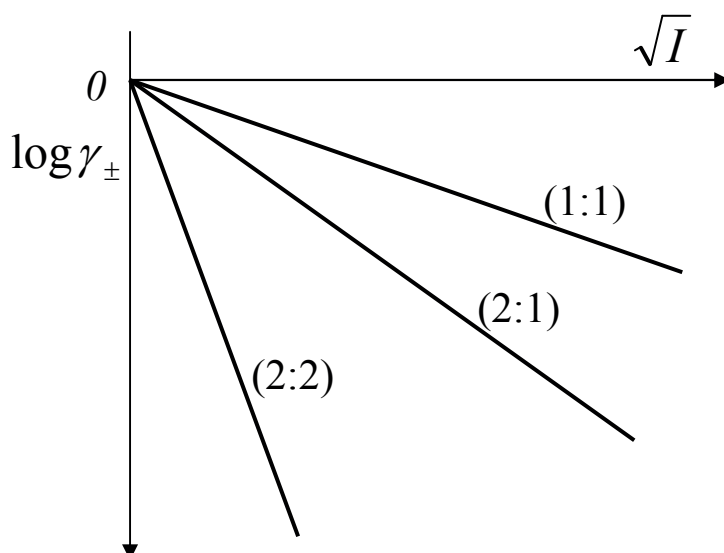
Ha figyelembe vesszük a  $\kappa$ -ra vonatkozó (7.1.101)-es összefüggést, akkor megkapjuk a közepes aktivitási koefficiens elektrolitoldat koncentrációjától, valamint az ionok töltésszámától való függését. Tizes alapú logaritmusra áttérve kapjuk, hogy

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_i z_j| \sqrt{I} \quad (7.1.136)$$

ahol az  $A$  állandót az oldószer relatív permittivitása és a hőmérséklet határozza meg. Vizes oldatoknál 25 °C-on  $A=0,509 \text{ (kg/mol)}^{1/2}$ . Ha az ionerősség kifejezésében a molalitás helyett moláris koncentrációt használunk, akkor  $A=0,511 \text{ (dm}^3/\text{mol)}^{1/2}$ .

A (7.1.136)-as összefüggést **Debye-Hückel féle határtörvénynek** nevezik. Ez az egyenlet a (7.1.130)-as közelítés miatt szigorúan véve csak híg oldatokra ( $I < 0,01 \text{ mol/kg}$ ) alkalmazható. Eszerint a közepes aktivitási tényező azonos valamennyi olyan híg oldatban, amelyben az ionerősség és a töltésszámok szorzata azonos. A **közepes aktivitási koefficiens független az oldatban lévő ionok anyagi minőségétől, kizárólag azok koncentrációjától és töltésétől függ**. Ebből következik, hogy azonos koncentrációnál a  $\text{NaCl}$  és a  $\text{HCl}$  oldatokhoz ugyanaz a közepes aktivitási koefficiens tartozik.

A 7.1.11 ábrán látható a közepes aktivitási koefficiens logaritmusának változása az ionerősség négyzetgyökének függvényében. Az ábra szemléletesen mutatja azt, hogy minél nagyobb az ionok töltésszáma, annál nagyobb mérvű az eltérés az ideális viselkedéstől ( $\gamma_{\pm} = 1$ ), annál nagyobb a meredekség és annál kisebb a közepes aktivitási koefficiens ( $\gamma_{\pm} < 1$ ).



**7.1.11 ábra:** A közepes ionaktivitási koefficiens logaritmusának függése az ionerősség gyökétől a Debye-Hückel elmélet alapján. A zárójelbe tett számok az ionok töltésszámának abszolút értékét ( $|z_i| : |z_j|$ ) jelölik.

A 7.4 táblázatban mutatjuk be egyértékű és kétértékű elektrolitoldatokban a közepes ionaktivitás értéket, különböző koncentrációknál.

A Debye-Hückel féle határtörvényt csak  $I < 0,01 \text{ mol/kg}$  ionerősség értékig használhatjuk kielégítő pontossággal. Töményebb oldatoknál a kísérleti eredmények eltérést mutatnak e törvénytől. Ezt mutatja a 7.1.12-es ábra. Az eltérés olyan, hogy míg híg tartományban a közepes aktivitási koefficiens csökken a töménység növelésével,  $I \geq 0,01$

$\text{mol/kg}$  ionerősség felett a közepes aktivitási koefficiens értéke növekszik, és akár 1-nél nagyobb értéket is felvehet ( $\gamma_{\pm} \geq 1$ ).

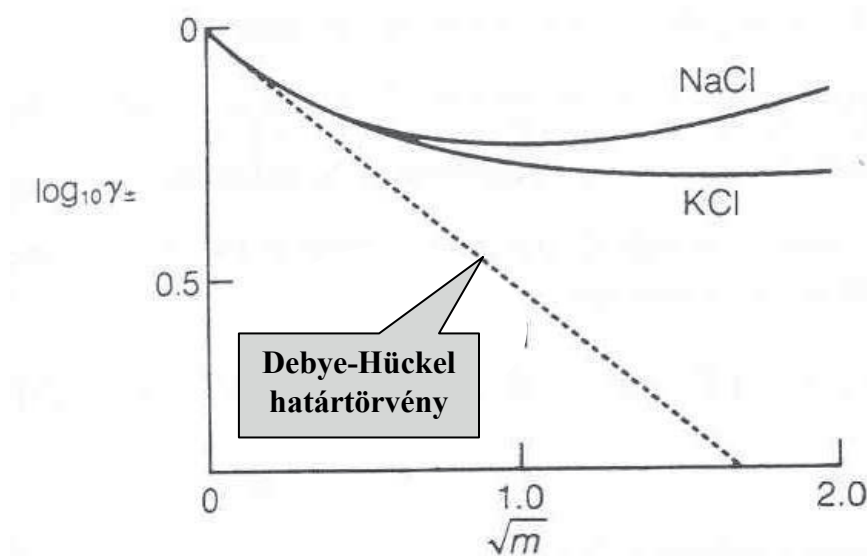
**7.4 Táblázat:** Közepes aktivitási koefficiens vizes elektrolitoldatokban a Debye-Hückel határtörvény alapján számítva.

$m[\text{mol/kg}]$	$KCl$	$CaCl_2$
0,001	0,996	0,888
0,01	0,902	0,732
0,1	0,77	0,524
1	0,607	0,725

Ha az oldat ionerőssége nagyobb, mint  $0,01 \text{ mol/kg}$ , akkor az aktivitási koefficiens értékét a **kiterjesztett Debye-Hückel egyenletből** határozhatjuk meg, amely már figyelembe veszi a töltéseknek a semleges oldószer-molekulákra gyakorolt hatását is.

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-|z_i z_j| A I^{1/2}}{1 + B I^{1/2}} \quad (7.1.137)$$

ahol a  $B$  mennyiség az ionok egymástól mért legkisebb távolságával hozható kapcsolatba. A kísérleti tapasztalatok alapján célszerűbb  $B$ -t változtatható paraméterként kezelni.



**7.1.12 ábra:** A közepes ionaktivitási koefficiens logaritmusának függése a molalitás négyzetgyökétől tömény elektrolitoldatoknál. A szaggatott vonal a (7.1.136)-os egyenlettel megadott függést mutatja. A mérési adatok szerint az eltérés az elméleti és a kísérleti értékek között jelentőse válik a  $0,05 \text{ mol/kg}$  koncentráció felett.



Az ábrán látszik, hogy a  $B$  paraméter jelentősen függ az ionok kémiai minőségétől. Az is kiolvasható a (7.1.135)-ös egyenletből, hogy a közepes aktivitási koefficiens logaritmus – az  $A$  paraméteren keresztül – a  $\varepsilon_r T$  szorzat mínusz 3/2-dik hatványával arányosan változik. (Vegyük figyelembe, hogy 7.1.101-es összefüggés szerint  $\kappa \propto (\varepsilon_r T)^{-1/2}$ )

## 7.2 Ionkristályos vegyületek oldhatóságát meghatározó tényezők

Hogyan lehet az, hogy az ionok közötti erős Coulomb kölcsönhatás ellenére a sók vízben mégis oldódnak? Hogyan képes a semleges víz az ionok közötti erős vonzást legyőzni? Ha már az ionok oldatban vannak, akkor mi akadályozza meg az ellentétes előjelű ionok egyesülését. Oldatban az  $Ag^+$  ionok a  $Cl^-$  ionokkal reakcióba lépnek és fehér színű  $AgCl$  csapadékot adnak. Ugyanakkor az  $Ag^+$  ionok a  $NO_3^-$  ionokkal nem reagálnak. Mi a különbség a két eset között? A továbbiakban ezekre a kérdésekre keressük a választ.

Példaként tekintsük a  $KCl$  oldását. Mivel a vizes oldatban  $K^+$  és a  $Cl^-$  ionok vannak, az első kérdés azzal kapcsolatos, hogy mennyi energia szükséges ahhoz, hogy a  $NaCl$  kristályrácsából ezeket az ionokat kiszakítsuk. A kristályrács felbontása energiabefektetést igényel. Azt az energiát kell befektetni, ami a rácsponthoz elhelyezkedő ionokat elektrosztatikus kölcsönhatás formájában összetartja. A **rácsenergia** egy mólnyi szilárd kristály ionjainak gázállapotba viteléhez szükséges energiamennyiség. Ezt az energiát közönséges hőmérsékleten a termikus energia nem fedezi. A kőszó kristálynak ionokra való szétbontásához  $704 \text{ kJ/mol}$  rácsenergia befektetése szükséges. A  $KCl$  vizes oldatban mégis teljes mértékben disszociál, ami azt bizonyítja, hogy az **oldás során olyan folyamatok is lejátszódnak, amelyek során jelentős mennyiségű energia szabadul fel**. Ez az energia fedezi a rácsenergiát, vagy annak egy jelentős részét.

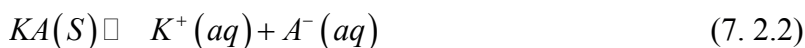
A rácsból kiszakított ionok az oldószer molekulákkal lépnek kölcsönhatásba. Ez a folyamat a **szolvatáció**, vizes oldatban pedig a **hidratáció**. Ez utóbbi olyan nagy mértékű energiaszabadulással jár, amely részben vagy teljes egészében fedezi a kristályrács felbontásához szükséges elektrosztatikus energiát. A hidratáció során felszabaduló termikus energiát **hidratációs hőnek** nevezzük. Ha az anion és a kation hidratációs hőjének összege nagyobb, mint a rácsenergia, akkor oldáskor a különbözet, mint exoterm oldáshő szabadul fel. Ha a hidratációs hő összege kisebb a rácsenergiánál, akkor az oldás endoterm. Pl.  $KCl$  esetében a  $K^+$  ion hidratációs hője  $-335 \text{ kJ/mol}$ , a  $Cl^-$  ioné pedig  $-331 \text{ kJ/mol}$ . A  $KCl$  kristályrácsának felbontásához szükséges  $704 \text{ kJ/mol}$  energiát a két hidratációs hő  $-666 \text{ kJ/mol}$  együttes energiája csak részben fedezi. A hiányzó  $38 \text{ kJ/mol}$  energiát a hőmozgásból származó termikus energia biztosítja endoterm oldáshő formájában.

Mindezek alapján levonhatjuk azt a következtetést, hogy ionkristályos anyagok oldási (elegyedési) termodinamikai mennyiségei nem egy, hanem legalább két egymást követő lépés energiáját tartalmazzák. Először az ionok oldatba kerüléséhez ki kell szakítani az ionokat a kristályrácsból. Ehhez le kell küzdeni a **rácsenergiát**. Az ehhez szükséges energiát részben, vagy teljes egészében a hidratációs (szolvatációs) folyamat energiája szolgáltatja. Az ionkristályos anyagoknál az elegyedéssel kapcsolatos extenzív mennyiségeket ( $\Delta_e H, \Delta_e S, \Delta_e G$ ) az említett két kölcsönhatás energiájának összegeként írhatjuk fel. Így ezek mindegyike tartalmazza a rácsenergiát és a hidratációs energiát. A változást kifejező  $\Delta$  jel jobb alsó sarkába helyezett  $e$  index az oldási (elegyedési) folyamatra utal.

$$\Delta_e E = \Delta_c E + \Delta_s E \quad (7.2.1)$$

ahol az elegyedésre utaló  $\Delta_e E$  mennyiség jelentheti a  $\Delta_e H$ ,  $\Delta_e S$  és  $\Delta_e G$  mennyiségek bármelyikét. A  $\Delta_c E$  és  $\Delta_s E$  mennyiségekben az alsó  $c$  index a rácsenergiára, az alsó  $s$  index pedig a szolvatációs energiára utal.

Tekintsük az oldódás folyamatának a következő általánosítását. A szilárd halmazállapotú  $KA(S)$  ionkristályból vízben  $K^+(aq)$  kationok és  $A^-(aq)$  anionok keletkeznek.



Az oldhatóság mértékének egyik jellemzője az **ionszorzat**, amelyet az ionaktivitások szorzata ad meg:

$$L = \gamma_{\pm}^2 [K^+] \cdot [A^-] \quad (7.2.3)$$

Az ionszorzat kapcsolatba hozható az oldást jellemző termodinamikai mennyiségekkel, a  $\Delta_e H$  **elegyedési entalpiával**, a  $\Delta_e S$  **elegyedési entrópiával** és a  $\Delta_e G$  **elegyedési szabadentalpiával**. Az oldódás hajtóereje a kezdeti negatív elegyedési szabadentalpia, amelyet kifejezhetjük az ionok kémiai potenciáljával:

$$\Delta_e G = \mu_{K^+} + \mu_{A^-} - \mu_{KA} < 0 \quad (7.2.4)$$

A szilárd fázisú kristályos anyag kémiai potenciálja az oldás hőmérsékletére vonatkoztatott standard moláris szabadentalpiával egyezik meg ( $\mu_{KA} = \mu_{KA}^o$ ). Az ionok kémiai potenciálja kifejezhető a koncentrációval. A telített oldatban a szilárd fázis egyensúlyban van az oldattal. Az egyensúly termodinamikai feltétele:  $\Delta_e G = 0$ . Ez a feltétel a kémiai potenciálokkal megfogalmazva a következő:

$$0 = \mu_{K^+} + \mu_{A^-} - \mu_{KA} = \mu_{K^+}^o + RT \ln \gamma_{\pm} [K^+] + \mu_{A^-}^o + RT \ln \gamma_{\pm} [A^-] - \mu_{KA}^o \quad (7.2.5)$$

Rendezük át a fenti összefüggést úgy, hogy helyettesítsük be a (7.2.3)-as ionszorzatot. Eredményül kapjuk, hogy

$$\mu_{K^+}^o + \mu_{A^-}^o - \mu_{KA}^o = -RT \ln L \quad (7.2.6)$$

A fenti egyenlet bal oldala nem más, mint a  $\Delta_e G_m^o$  az **standard moláris elegyedési szabadentalpia** (lásd 10.5.4-es egyenlet). Ezt figyelembe véve írhatjuk, hogy

$$\Delta_e G_m^o = -RT \ln L \quad (7.2.7)$$

Fejezzük ki az ionszorzatot a (7.2.7)-es összefüggés segítségével:

$$\ln L = -\frac{\Delta_e G_m^o}{RT} = -\left( \frac{\Delta_e H_m^o}{RT} - \frac{\Delta_e S_m^o}{R} \right) \quad (7.2.8)$$

Jól oldódó sókhoz nagy oldhatósági szorzat tartozik. A fenti összefüggés szerint ennek feltétele a nagy negatív standard moláris elegyedési szabadentalpia. A 7.3 táblázat néhány só ionszorzatát és jellemző termodinamikai mennyiségeit tartalmazza. A táblázat adatai jól mutatják, hogy a jól oldódó sókhoz negatív standard elegyedési szabadentalpia, míg a rosszul oldódó sókhoz pozitív standard elegyedési szabadentalpia tartozik. Az is látszik, hogy nincs szabályosság a standard elegyedési entalpia és elegyedési entrópia értékeiben. Ezek nagysága

és előjele is igen változó. A (7. 2.8)-as egyenlet alapján levonhatjuk azt a következtetést, hogy a negatív standard moláris elegyedési entalpia ( $\Delta_s H_m^o < 0$ ) és a pozitív standard moláris elegyedési entrópia ( $\Delta_s S_m^o > 0$ ) kedvez az oldódásnak.

**7.3 Táblázat:** Az oldhatósági szorzat és az oldással kapcsolatos standard termodinamikai mennyiségek kapcsolata néhány vízben jól- és rosszul oldódó sónál 298 K hőmérsékleten.

só	<i>L</i>	$\Delta_e G_m^o / kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta_e H_m^o / kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta_e S_m^o / kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$Ca(NO_3)_2$	410000	-32	-19	+45
$MgSO_4$	16000	-24	-87	-210
$NaNO_3$	15	-6,7	+20	+90
$CaCO_3$	$5,8 \cdot 10^{-9}$	+47	-12	-200
$BaSO_4$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	+51	+19	-150
$AgCl$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	+56	+66	+34

A  $\Delta_e H_m^o$  moláris elegyedési entalpia két részből áll: a  $\Delta_c H_m^o$  rácsentalpiából és a hidratáció (szolvatáció)  $\Delta_s H_m^o$  entalpiájából:

$$\Delta_e H_m^o = \Delta_c H_m^o + \Delta_s H_m^o \quad (7. 2.9)$$

A moláris elegyedési standard entrópia megegyezik a szolvatáció entrópiájával:

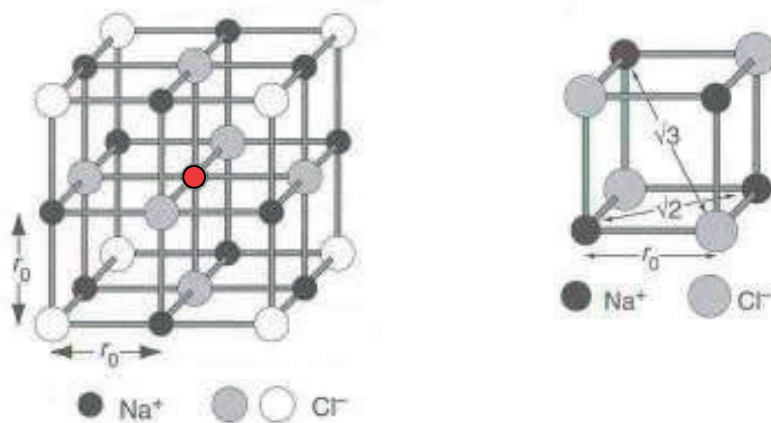
$$\Delta_e S_m^o = \Delta_s S_m^o \quad (7. 2.10)$$

A következő fejezetekben megvizsgáljuk a kristályrács felbontásához szükséges rácsenergiát, majd a szolvatáció (hidratáció) energetikájával foglalkozunk.

## 7.2.1 A rácsenergia

Ionkristályos vegyületek kristályrácsát Coulomb-erők tartják össze. A kristályrács felbontása energiabefektetést igényel, ezért a rácsenergia mindig negatív. Az ionkristályos anyagok belső energiája az ionok kinetikus energiáján kívül tartalmazza az elektrosztatikus kölcsönhatások energiáját, amely két részből tevődik össze: a Coulomb kölcsönhatásokból és a kis távolságoknál az elektronfelhők átfedése miatt fellépő taszítás energiájából. A kísérleti adatok mutatják, hogy a belső energiának a döntő részét az elektrosztatikus kölcsönhatások energiája adja meg, ami valamennyi ionpár elektrosztatikus energiájának az összege. Termodinamikai definíciója szerint **rácsenergiának** azt az energiát nevezzük, amely akkor szabadul fel, amikor egy mól kristályos anyag képződik gáz állapotú ionjaiból standard körülmények között.

Példaként vizsgáljuk meg a kősó kristályszerkezetét. A  $\text{NaCl}$  lapcentrált köbös kristályrácsában minden egyes  $\text{Na}^+$  iont hat  $\text{Cl}^-$  ion vesz körül, ahogy azt a 7.2.1 ábra mutatja.



**7.2.1 ábra:** A  $\text{NaCl}$  kristályrácsának szerkezete.

Válasszunk ki önkényesen egy  $\text{Na}^+$  iont, majd ettől fokozatosan távolodva határozzuk meg a szomszédos ionoknak a kiválasztott  $\text{Na}^+$ -iontól mért távolságát. A  $\text{Na}^+$ -iontól  $r_0$  távolságra hat  $\text{Cl}^-$  iont találunk, majd  $r_0\sqrt{2}$  távolságra tizenkét  $\text{Na}^+$ -ion helyezkedik el. A távolság további növelésével  $r_0\sqrt{3}$  távolságnál újra nyolc  $\text{Cl}^-$  ion található. Határozzuk meg ezen ionoknak a központi  $\text{Na}^+$  ionnal történő kölcsönhatási energiáját. Jelöljük az egyes távolságokhoz tartozó energiákat  $U_1$ -el,  $U_2$ -vel,  $U_3$ -al....  $U_N$ -el. Először vegyük a hat legközelebbi  $\text{Cl}^-$  ionnal történő kölcsönhatás  $U_1$  energiáját. Egy ilyen hatos egység energiája egyetlen anion és kation kölcsönhatási energiájának hatszorosa. A (7.1.14)-es összefüggés alapján írhatjuk, hogy

$$U_1 = 6 \cdot u_{c,o} = -\frac{6}{4\pi\epsilon_o} \frac{e^2}{r_o} \quad (7.2.11)$$

Tovább távolodva a kiválasztott  $Na^+$  iontól, 12 olyan  $Na^+$ -iont találunk, amelyek  $r_o\sqrt{2}$  távolságra vannak a központi iontól. Ezek  $U_2$ -es kölcsönhatási energiájára írhatjuk, hogy

$$U_2 = 12 \cdot u_{C,o} = \frac{12}{4\pi\epsilon_o} \frac{e^2}{r_o\sqrt{2}} \quad (7.2.12)$$

Tovább haladva,  $r_o\sqrt{3}$  távolságra találunk 8  $Cl^-$ -iont. Ezek kölcsönhatásának  $U_3$  energiája:

$$U_3 = 8 \cdot u_{C,o} = -\frac{8}{4\pi\epsilon_o} \frac{e^2}{r_o\sqrt{3}} \quad (7.2.13)$$

Vegyük észre, hogy az egyes távolságokhoz tartozó Coulomb energiák abszolút értéke egyre kisebb:  $|U_1| > |U_2| > |U_3|$ . A távolság további növelésével még kisebb energiaértékeket kapunk váltakozó előjellel. Ezen energiák összege adja a teljes  $U_C$  elektrosztatikus energiát, a rácsenergiát.

$$U_C = U_1 + U_2 + U_3 + \dots = -\frac{1}{4\pi\epsilon_o} \frac{e^2}{r_o} \cdot \left( 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots \right) \quad (7.2.14)$$

A zárójelben lévő kifejezés olyan gyorsan konvergáló sort alkot, amelynek összege 1,747.

$$U_c = -\frac{1}{4\pi\epsilon_o} \frac{e^2}{r_o} \cdot 1,747 \quad (7.2.15)$$

Ha nem a NaCl kristályrácsát, hanem más ionrácsos anyag rácsszerkezetét vizsgáljuk, akkor a fenti zárójelben lévő sorozat - az eltérő geometriai viszonyok miatt - más és más számokat tartalmaz. A rács geometriájára jellemző sorozat összegét **Madelung állandó**nak nevezik, amelynek értékét jellegzetes rácsípusokra a 7.4 táblázat adja meg.

**7.4 Táblázat:** Néhány anyag kristályrácsához tartozó Madelung állandó

<b>rácstípus</b>	<b>Madelung állandó</b>
<i>CsCl</i>	1,762
<i>NaCl</i>	1,747
$\alpha - ZnS$	1,640
$\beta - ZnS$	1,638
<i>CaF<sub>2</sub></i>	2,519
<i>TiO<sub>2</sub></i>	2,385
$\beta - SiO_2$	2,201

Az ionok kölcsönhatásából származó elektrosztatikus energiát kifejezhetjük az  $M_a$  Madelung állandóval, a szomszédos ionok  $r_o$  távolságával és a töltésszámmal:

$$U_c = -\frac{z_+ z_-}{4\pi\epsilon_o} \frac{e^2}{r_o} \cdot M_a \quad (7.2.16)$$

A szomszédos ionok  $r_o$  távolságát kifejezhetjük az egyedi ionsugarak segítségével. Mivel az egyedi ionsugarak értéke nem függ a kristályrács típusától, ezért írhatjuk, hogy

$$r_o = r_+ + r_- \quad (7.2.17)$$

ahol  $r_+$  a kation és  $r_-$  az anion sugarát jelöli. A kísérleti tapasztalatok szerint a (7.2.16)-os összefüggés jó közelítése a rácsenergiának.

Az oldási folyamatokat leggyakrabban izoterm-izobár körülmények között vizsgáljuk. Ilyenkor az 1.4.2 fejezetben leírtak alapján energia helyett, az entalpiát használjuk. A rácsenergiából az entalpiaváltozás az alábbi módon kapható meg.

$$\Delta_c H = U_c + p\Delta V = U_c + p(V^V - V^S) \quad (7.2.18)$$

ahol  $V^S$  és  $V^V$  a szilárd kristályos ( $S$ ), valamint a gőz ( $V$ ) fázisú anyag térfogatát jelenti. A  $\Delta_c H$  mennyiséget **rácsentalpiának** nevezzük. Állandó nyomáson a szilárd anyag térfogata sokkal kisebb, min az ugyanolyan mennyiségű ion gőzfázisbeli térfogata:  $V^S \ll V^V$ . Az iongáz ideálisnak tekinthető, ezért  $V^V$  térfogatot kifejezhetjük a gáztörvény felhasználásával a nyomás, a hőmérséklet és az anyagmennyiség segítségével. A moláris rácsentalpiára kapjuk:

$$\Delta_c H_m = U_{c,m} + RT \quad (7.2.19)$$

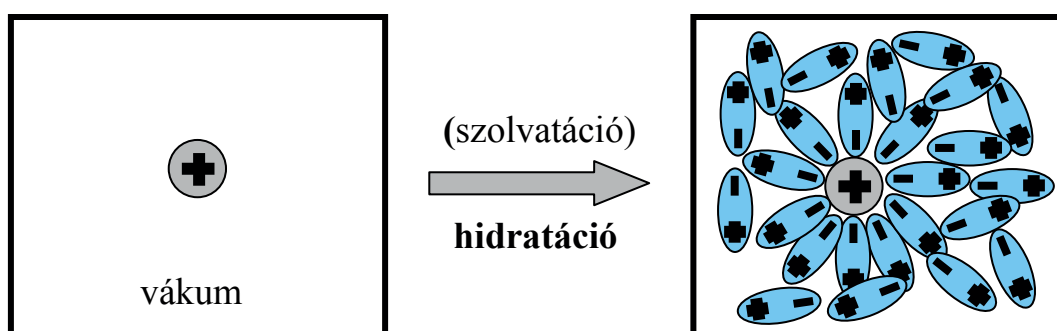
ahol  $U_{c,m}$  a rácsenergia moláris értéke:

$$U_{c,m} = -\frac{N_A z_+ z_-}{4\pi\epsilon_o} \frac{e^2}{r_o} \cdot M_a \quad (7.2.20)$$

### 7.2.2 A szolvatáció (hidratáció) termodinamikája

Az ionkristályos anyagot nem egyszerűen a termikus mozgás diszpergálja, hanem jelentős kölcsönhatás jön létre az oldószer és az oldott anyag molekulái között. Ezt a kölcsönhatást gyűjtő néven **szolvatációnak**, vizes oldatoknál pedig **hidratációnak** nevezzük. A továbbiakban a szolvatációról beszélünk, de a megállapítások a hidratációra is vonatkoznak.

A poláros folyadékokban a szolvatáció jelentős energiafelszabadulással jár. Ennek oka, hogy a dipólusos molekulák csökkentik az elektrosztatikus kölcsönhatás energiáját (lásd (7.1.41)-es összefüggés).



7.2.2 ábra: Pozitív töltésű ion hidratációja

Ha a szolvatáció izoterm-izobár körülmények között játszódik le, akkor az ezzel kapcsolatos energiaváltozást a  $\Delta_s G_m^o$  moláris szolvatációs szabadentalpia jellemzi. Ezt úgy kapjuk meg, hogy képezzük az ion  $\varepsilon_r$  relatív permittivitású oldószerben (7.1.46) és vákumban (7.1.27) vett moláris elektrosztatikus szabadentalpiájának a különbségét:

$$\Delta_s G_m^o = G_{m,q}^o - G_{m,o}^o \quad (7.2.21)$$

A fenti, valamint a (7.1.27)-es egyenletek figyelembe vételével megkapjuk a szolvatáció moláris szabadentalpiáját:

$$\Delta_s G_m^o = -\frac{N_{Av} e^2}{8\pi\epsilon_o} \frac{z^2}{a_r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right) \quad (7.2.22)$$

Mivel folyadékoknál  $\epsilon_r > 1$ , a standard szolvatációs szabadentalpia mindig negatív  $\Delta_s G_m^o < 0$ . A (7.2.22)-es egyenlet alapján levonhatjuk azt a következtetést, hogy a szolvatáció szabadentalpiája az iontöltésre és az ionméretre jellemző  $z^2/a_r$  hányadostól és a relatív permittivitástól (dielektromos állandótól) függ. Minél nagyobb a relatív permittivitás, azaz minél polárosabb az oldószer, annál nagyobb a rácsenergia fedezésére szolgáló energia. Azt is kiolvashatjuk a (7.2.22)-es összefüggésből, hogy ha két azonos töltésű iont hasonlítunk össze, akkor a kisebb ion szolvatációs kölcsönhatása erősebb (negatívabb  $\Delta_s G_m^o$ ). Például a



$Na^+$  ionhoz  $\Delta_s G_m^o = -70,2 \text{ kJ/mol}$ , a nagyobb méretű  $K^+$  ionhoz  $\Delta_s G_m^o = -45,4 \text{ kJ/mol}$  moláris szolvatációs szabadentalpia tartozik.

A (7.2.22)-es összefüggés alapján meghatározhatjuk azt is, hogy mekkora energia (szabadentalpia) szükséges ahhoz, hogy izoterm körülmények között egy iont átvigyünk egy adott  $\varepsilon_{r,1}$  dielektromos állandójú közegből egy másikba ( $\varepsilon_{r,2}$ ):

$$\Delta_s G_{m,1 \rightarrow 2}^o = -\frac{N_{Av} e^2}{8\pi} \cdot \frac{z^2}{a_r} \left( \frac{1}{\varepsilon_{r,1}} - \frac{1}{\varepsilon_{r,2}} \right) \quad (7.2.23)$$

Például, ha egy  $a_r = 0,2 \text{ nm}$  ionsugarú egytöltésű iont vízből ( $\varepsilon_{r,1} = 80$ ) átviszünk olajba ( $\varepsilon_{r,2} = 2$ ), akkor az ezzel kapcsolatos szabadentalpia változás  $T=300 \text{ K}$ -en:  $\Delta_s G_{m,1 \rightarrow 2}^o = 175 \text{ kJ/mol}$ . Ez a jelentős pozitív érték az oka annak, hogy az ionok ritkán fordulnak elő apoláris környezetben, mint például a membránok kettős rétegeiben, vagy globuláris proteinek belsejében.

A szolvatáció  $\Delta_s S_m^o$  standard moláris entrópiáját is meghatározhatjuk a (7.2.22)-es szabadentalpia függvény ismeretében. Mivel

$$\Delta_s S_m^o = - \left( \frac{\partial \Delta_s G_m^o}{\partial T} \right)_p \quad (7.2.24)$$

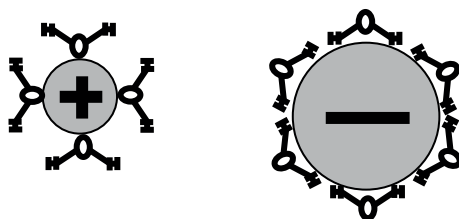
ebből következik, hogy a moláris szabadentalpia hőmérséklettől való függését ismerni kell. A szolvatációs szabadentalpiában egyetlen hőmérséklettől függő mennyiség a dielektromos állandó  $\varepsilon_r(T)$ . Elvégezve a kijelölt műveletet, a szolvatáció moláris entrópiájára adódik, hogy

$$\Delta_s S_m^o = \frac{N_{Av} e^2}{8\pi \varepsilon_o} \cdot \frac{z^2}{a_r} \cdot \frac{1}{\varepsilon_r} \cdot \left( \frac{d \ln \varepsilon_r}{dT} \right)_p \quad (7.2.25)$$

Mivel a folyadékok dielektromos állandója a hőmérséklet növelésével csökken, ezért a szolvatációs entrópia értéke az esetek nagy többségében negatív. Vízesetben  $37^\circ \text{C}$ -on

$$\left( \frac{d \ln \varepsilon_r}{dT} \right)_p = -4,64 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \quad (7.2.26)$$

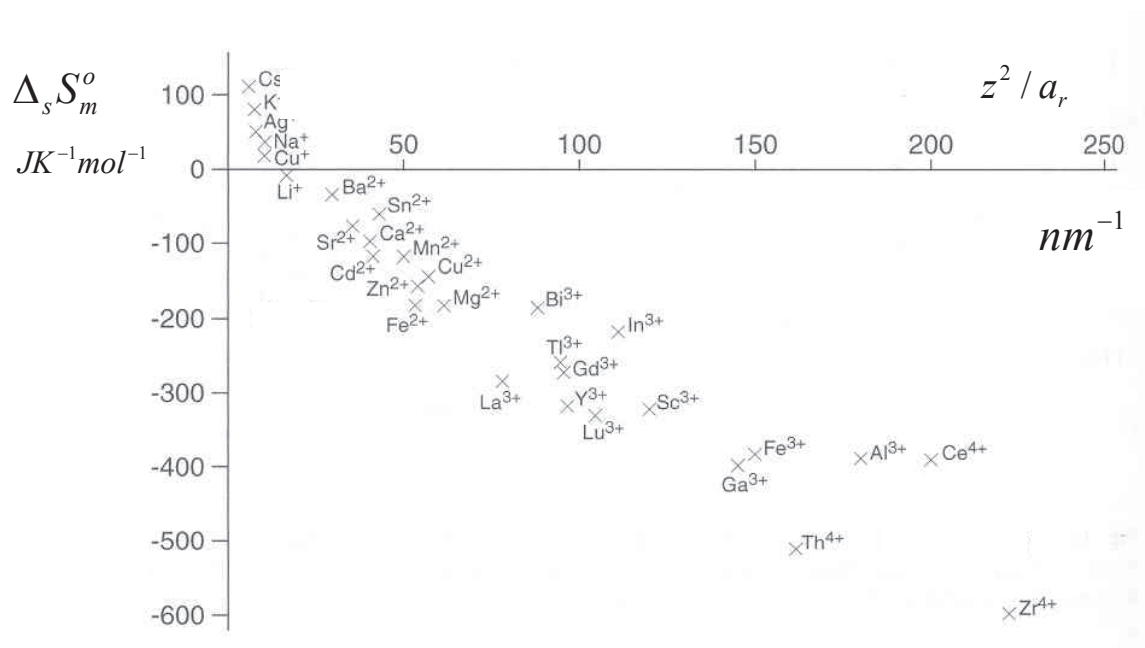
A (7.2.25)-ös és (7.2.26-os összefüggések szerint a szolvatációhoz negatív szolvatációs entrópia tartozik  $\Delta_s S_m^o < 0$ .



**7.2.3 ábra:** Hidratált kation és anion sematikus képe

Ez érthető, mivel a hidrátrétegben a molekulák rendezetten helyezkednek el, ahogy azt a 7.2.2 és 7.2.3 ábrák is mutatják. Ez a rendeződés felelős az elegyedés számára kedvezőtlen negatív hidratációs entrópiáért.

Az is kiolvasható a (7.2.22)-es egyenletből, hogy szolvatációs entrópia a dielektromos állandó hőmérséklet-függésén kívül a  $z^2/a_r$  hányadostól függ. Kationok hidratációjának moláris entrópiáját a 7.2.4 ábra mutatja. Azonos töltésszám esetén a nagyobb méretű (kisebb töltéssűrűségű) ionhoz negatívabb hidratációs entrópia tartozik.



**7.2.4 ábra:** Kationok moláris hidratációs entrópiája a  $z^2/a_r$  mennyiség függvényében [14]

Első pillanatra talán meglepő, hogy az ábrán nemcsak negatív, hanem pozitív szolvatációs entrópiát mutat. Az egy töltésű és így kisebb töltéssűrűségű kationok közül a  $Cs^+$ ,  $K^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cu^+$  ionokhoz pozitív szolvatációs entrópia tartozik. Ez azt jelenti, hogy ezeknek az ionoknak a gázfázisból az oldatfázisba juttatása a rendezetlenség növekedésével jár együtt. A pozitív szolvatációs entrópia értelmezése érdekében vegyük figyelembe azt, hogy a tiszta víz szerkezete sem teljesen rendezetlen. A hidrogén hidak miatt részlegesen rendezett, folyton változó molekulahalmazok alakulnak ki. Ionok hatására ezek a részlegesen rendezett szerkezetek felbomlanak, aminek a következménye a pozitív entrópiaváltozás. Egytöltésű kationoknál ezt az entrópiánövekedést nem kompenzálja a hidratációval kapcsolatos entrópia csökkenés.

Az ionok víz szerkezetre gyakorolt hatása szerint megkülönböztetünk **kaotróp** és **kozmotróp** ionokat. Kaotróp ionok közé azokat a többnyire kis töltéssűrűségű ionokat soroljuk, amelyek a víz részben rendezett szerkezetét megbontják, a rendezetlenséget növelik ( $\Delta_s S_m^\circ > 0$ ). A kozmotróp ionok ellentétes hatást fejtenek ki, a rendeződés mértékét növelik ( $\Delta_s S_m^\circ < 0$ ). Ezekre az ionokra a nagy töltéssűrűség a jellemző.

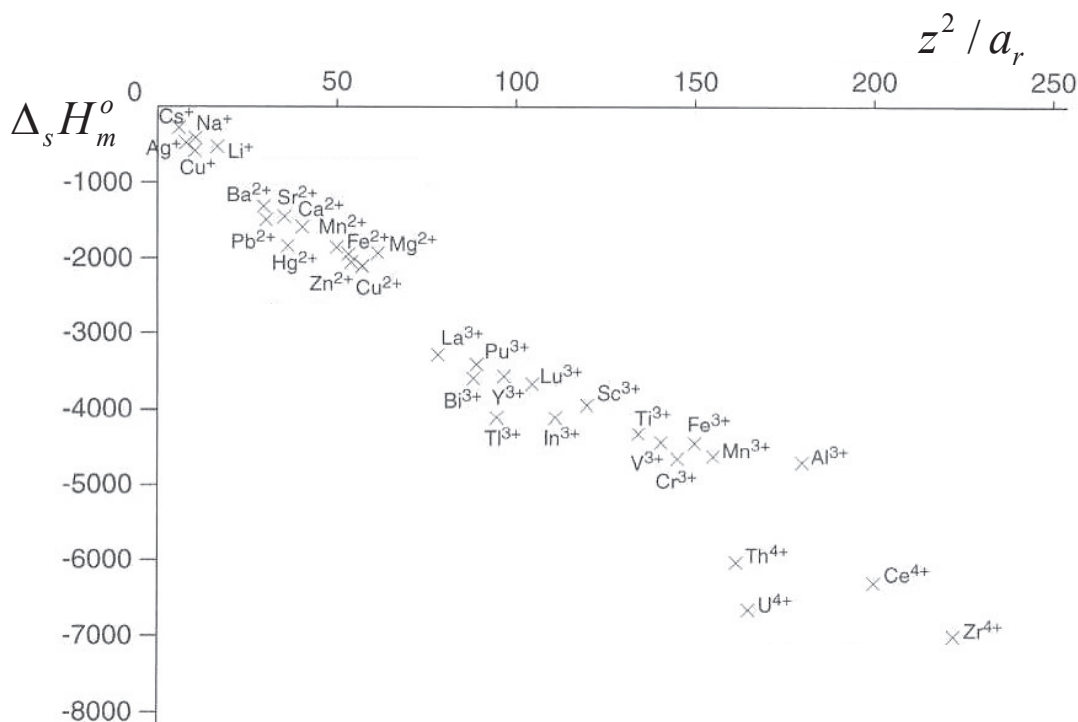
A  $\Delta_s H_m^o$  moláris szolvatációs entalpiát meghatározhatjuk  $\Delta_s G_m^o$  és  $\Delta_s S_m^o$  ismeretében. Fejezzük ki a moláris szolvatációs entalpiát:

$$\Delta_s G_m^o = \Delta_s H_m^o - T\Delta_s S_m^o \quad \Longrightarrow \quad \Delta_s H_m^o = \Delta_s G_m^o + T\Delta_s S_m^o \quad (7.2.27)$$

Felhasználva a (7.2.22)-es és (7.2.25)-ös összefüggéseket a moláris szolvatációs entalpiára kapjuk, hogy

$$\Delta_s H_m^o = -\frac{N_{Av}e^2}{8\pi\epsilon_o} \cdot \frac{z^2}{a_r} \left( 1 - \frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_r} \frac{d \ln \epsilon_r}{d \ln T} \right) \quad (7.2.28)$$

Ebből kiolvasható, hogy a moláris szolvatációs entalpiát az iontöltés négyzetének és az  $a_r$  ionsugárnak a hányadosa, valamint a közeg relatív permittivitásának a hőmérséklettől való függése határozza meg. A 7.2.5 ábrán látható a kationok moláris szolvatációs entalpiájának függése a  $z^2/a_r$  mennyiségtől. Az ábra és a (7.2.28)-as összefüggés alapján megállapítható, hogy azonos töltésszám esetén minél kisebb az ion sugara, annál negatívabb a szolvatációs entalpiája. Például a  $Mg^{2+}$  ion szolvatációjánál több energia szabadul fel, mint a  $Ba^{2+}$  estében.



**7.2.5 ábra:** Kationok moláris hidratációs entalpiája  $kJ/mol$  egységben a  $z^2/a_r$  mennyiség függvényében [11]

A szolvatációval kapcsolatos extenzív termodinamikai mennyiség additívan tevődnek össze az egyes ionokra jellemző értékekből. Például a  $NaBr$  moláris szolvatációs entalpiája

$$\Delta_s H_m^o(NaBr) = \Delta_s H_m^o(Na^+) + \Delta_s H_m^o(Br^-) \quad (7.2.29)$$

Mivel  $\Delta_s H_m^o(Na^+) = -754 \text{ kJ/mol}$  és  $\Delta_s H_m^o(Br^-) = -775 \text{ kJ/mol}$ , ebből következik, hogy a  $NaBr$  moláris szolvatációs entalpiája  $\Delta_s H_m(NaBr) = -1529 \text{ kJ/mol}$ . Hasonló módon kaphatjuk a sókhoz tartozó moláris szolvatációs entrópiát és szolvatációs szabadentalpiát is.

A szolvatációval kapcsolatos termodinamikai mennyiségek alapján értelmezhetjük a 7.3 táblázatban bemutatott oldhatósági adatokat.

A  $Ca(NO_3)_2$  vízben jól oldódik, mert az elegyedési entalpiában a hidratációs entalpia a domináns (a negatív hidratációs entalpia és a pozitív rácsentalpia összege negatív). Az oldási entrópia pozitív, ami szintén kedvező az oldódás számára. E két mennyiség együtt negatív standard elegyedési szabadentalpiát eredményez.

Más a helyzet a  $MgSO_4$ -nál. Ennek oldásakor a kétértékű ionok szolvatációja miatt nagyobb mennyiségű hő szabadul fel, mint a  $Ca(NO_3)_2$ -nél. Az erősebb szolvatáció azonban a szolvátrétegben nagyobb molekuláris rendeződést jelent, aminek a következménye a negatív szolvatációs entrópia. Azonban a nagy negatív elegyedési entalpia túlkompenzálja a kedvezőtlen negatív szolvatációs entrópiát, így a standard elegyedési szabadentalpia még negatív.

A  $NaNO_3$ -esetében két egyértékű ion hidratációja nem túl heves. A rácsentalpia nagyobb, mint a hidratációs entalpia, ezért  $\Delta_e H_m^o > 0$ . A gyengébb hidratációs készség miatt a hidratációs entrópia pozitív és a standard elegyedési szabadentalpia még mindig negatív.

A rosszul oldódó  $CaCO_3$ -nál a standard elegyedési entalpia a kétértékű ionok erős hidratációs készsége miatt exoterm, ami önmagában még kedvez az oldódásnak. Az elegyedési entrópia azonban az erős hidratáció miatt negatív. A kedvező negatív elegyedési entalpia nem tudja kompenzálni a pozitív előjelű  $-T\Delta_e S_m^o$  járulékot, így a standard elegyedési szabadentalpia már pozitív.

A  $BaSO_4$ -nál az elegyedési entalpia pozitív (a rácsentalpia nagyobb, mint a hidratációs entalpia), a szolvatációs entrópia pedig a kétrétékű ionok viszonylag erős hidratációja miatt negatív. A standard elegyedési szabadentalpia pozitív.

Az  $AgCl$  esetében a gyengébb hidratáció miatt a rácsentalpia a domináns  $\Delta_e H_m^o > 0$  és a hidratációs entrópia pozitív. A standard elegyedési szabadentalpia is pozitív.

Az előző fejezetben láttuk, hogy a szolvatációval kapcsolatos termodinamikai mennyiségeket az ionok töltésén és méretén kívül, a közeg dielektromos állandója is meghatározza. A (7.2.25)-ös és (7.2.26)-os összefüggések alapján mondhatjuk, hogy minél kisebb a közeg dielektromos állandója, annál negatívabb a szolvatációs entrópia értéke. A szolvatációs entalpia a (7.2.28)-as egyenlet szerint bonyolultabban függ a közeg dielektromos sajátságaitól.

A 7.5 Táblázatban néhány oldószer  $Na^+$  ionra vonatkozó sztandard szolvatációs entalpiáját és entrópiáját adjuk meg.

A táblázat adatai jól mutatják, hogy a szolvatációs entalpia egyre negatívabb, ha a közeg dielektromos állandója csökken. Mivel a vizsgált oldószerek közül a vízben van a legtöbb  $H$ -híd, ezért a  $Na^+$  ion szolvatációja az oldószermolekulák szolvátrétegbeli rendeződése mellett

itt bontja meg legnagyobb mértékben a H-hidak által létrehozott részlegesen rendezett folyadékszerkezetet. Ennek következménye a pozitív standard szolvatációs entrópia. A többi folyadéknál a molekulák szolvátrétegbeli rendeződése dominál, ezért ezeknél a standard szolvatációs entrópia értéke negatív.

**7.5 Táblázat:** Oldószerek  $Na^+$  ionra vonatkozó standard szolvatációs entalpiája és entrópiája 298 K hőmérsékleten.

	<b>víz</b>	<b>formamid</b>	<b>metanol</b>	<b>dimetil-szulfoxid</b>
$\Delta_s H_m^o / kJ \cdot mol^{-1}$	-418	-434	-438	-450
$\Delta_s S_m^o / kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	+5,9	-18	-44	-59

Ionkristályos vegyületek organikus oldószerekben történő oldódásának legnagyobb akadálya az oldás kedvezőtlen (negatív) elegyedési entrópiája. Például a NaCl rosszabbul oldódik metanolban, mint vízben annak ellenére, hogy a vízben az oldódás endoterm, metanolban pedig exoterm.

Ha például a  $NaCl$  oldhatóságát vizsgáljuk szobahőmérsékleten különböző dielektromos állandójú közegekben, akkor megállapíthatjuk, hogy a  $NaCl$  legjobban formamidban ( $\epsilon_r = 109$ ), majd ezt követően vízben ( $\epsilon_r = 80$ ) oldódik. Kismértékben oldódik még metanolban ( $\epsilon_r = 33$ ) is és gyakorlatilag nem oldódik heptánban ( $\epsilon_r = 1,9$ ).

### 7.2.3 Az ionaktivitás hatása gyenge elektrolitok oldékonyságára

A Debye-Hückel elmélet alapján tanulmányozhatjuk idegen ionok hatását gyenge elektrolitok oldékonyságára. A példa kedvéért vizsgáljunk egy egyszerű csapadékot, amely egységnyi pozitív töltésű kationként, és egységnyi negatív töltésű anionként ( $z_+ = z_- = 1$ ) oldódik a vízben. A vizes oldatban lévő ionok koncentrációját a hőmérséklettől függő oldhatósági szorzatból határozhatjuk meg.

$$L(T) = \gamma_{\pm}^2 \cdot m_+ \cdot m_- \quad (7.2.30)$$

ahol  $m_+$  a kationok,  $m_-$  pedig az anionok oldatbeli molalitását jelöli. Az  $S$  oldhatóságot az oldatban lévő ionok koncentrációja adja meg:  $S = m_+ = m_-$  az adott példában. Az ionszorzat és az oldhatóság közötti kapcsolat, tehát

$$L(T) = \gamma_{\pm}^2 \cdot S^2 \quad (7.2.31)$$

Mivel az oldhatósági szorzat adott hőmérsékleten állandó érték, ezért ha a közepes aktivitási koefficiens értékét az ionerősség növelésével megváltoztatjuk, akkor megváltozik az oldhatóság is. Mivel az ionerősség növelése a közepes aktivitási koefficiens értékét általában csökkenti (nem túl nagy ionerősségeknél), ebből következik, hogy az oldhatóságot növeli. Az oldhatóság ionerősségtől való függését meghatározhatjuk a (7.1.136)-os Debye-Hückel egyenlet segítségével. Vegyük a (7.2.31)-es egyenlet logaritmusát és a benne szereplő közepes aktivitási koefficiens értéket ki a Debye-Hückel egyenlet segítségével. Mivel példánkban  $|z_+ z_-| = 1$ , ezért írhatjuk, hogy

$$\log S(T) = \frac{1}{2} \log L(T) - \log \gamma_{\pm} = \frac{1}{2} \log L(T) + A\sqrt{I_m} \quad (7.2.32)$$

A fenti összefüggésből kiolvasható, hogy az oldhatóság - az ionerősségen keresztül - a rendszerben jelenlevő összes ion koncentrációjától függ. Ha az oldatban csak a csapadékból származó ionok vannak, akkor az ionerősség (7.1.97) alapján:  $I_m = (m_+ + m_-)/2$ , ami megegyezik az  $S$  oldhatósággal  $I_m = S$ . Ha az oldathoz ezekkel az ionokkal nem reagáló inert ionokat juttatunk, akkor az ionerősség megváltozik. Jelöljük a szintén egyértékű ionokból álló erős elektrolit koncentrációját  $m^o$ -val. Mivel ez teljes mértékben disszociál ezért a belőle származó ionok koncentrációja:  $m_+^o = m_-^o = m^o$ . Ebben az esetben az ionerősség is megváltozik:  $I_m = (m_+ + m_-)/2 + m^o = S + m^o$ . Az oldhatóság kifejezése a következőre módosul:

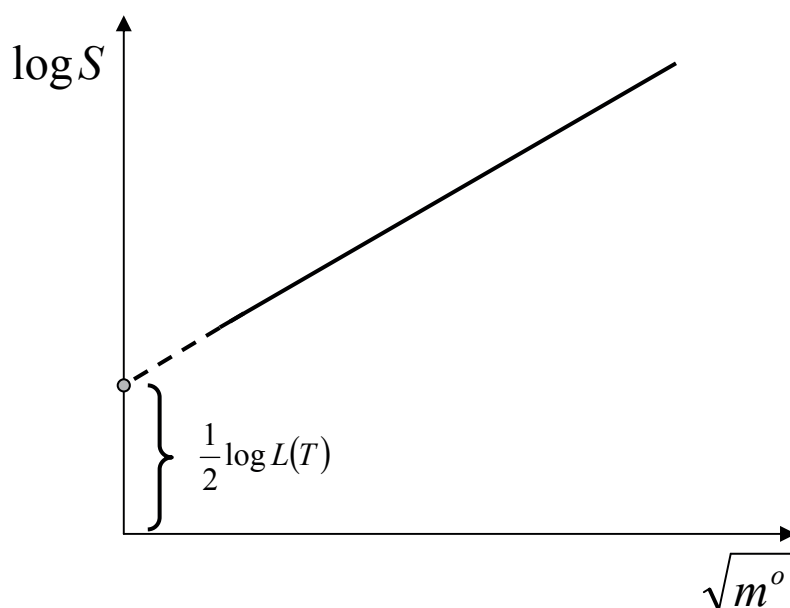
$$\log S(m^o, T) = \frac{1}{2} \log L(T) + A\sqrt{(S + m^o)} \quad (7.2.33)$$

Ha a csapadék rosszul oldódik ( $S \ll m^o$ ), akkor a fenti egyenlet helyett írhatjuk, hogy

$$\log S(m^o, T) \cong \frac{1}{2} \log L(T) + A\sqrt{m^o} \quad (7.2.34)$$

Ebből kiderül, hogy **inert elektrolitok jelenlétében az ionos csapadék oldhatósága növekszik**. Például az ezüst-bromát ( $AgBrO_3$ ) oldhatósága kálium-nitrát ( $KNO_3$ ) hozzáadásával megnövelhetjük.  $KNO_3$  jelenléte nélküli  $S_{AgBrO_3} = 8,5 \text{ mmol/dm}^3$ , az oldhatóság  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $KNO_3$  jelenlétében  $S_{AgBrO_3} = 11,3 \text{ mmol/dm}^3$ -ra növekszik.

A (7.2.34)-es összefüggés arra is alkalmas, hogy segítségével meghatározzuk az rosszul oldódó sók ionszorzatának értékét. Ha ábrázoljuk az oldhatóság logaritmusát az iners elektrolit koncentrációjának gyöke függvényében, akkor olyan egyenest kapunk, amelynek tengelymetszetéből az  $L$  ionszorzat értéke meghatározható. Ezt mutatja a 7.2.5 ábra.



**7.2.5 ábra:** Az oldhatósági szorzat meghatározása a Debye-Hückel elmélet alapján

Az oldhatóságból és az ionszorzattól – a (7.2.31) -es összefüggés felhasználásával - meghatározhatjuk a gyenge elektrolit ionjainak a  $\gamma_{\pm}$  közepes aktivitási koefficiensét. Ha az ionerősség meghaladja a  $0,01 \text{ mol/kg}$  értéket, akkor a (7.2.34)-es összefüggést a (7.1.137)-es kiterjesztett Debye-Hückel egyenlet segítségével módosítani kell.

## 7.2.4 Az elektrolitos disszociáció

Elektrolitos disszociációnál töltéssel rendelkező részecskék (ionok) keletkeznek. Az elektrolitos disszociációra képes anyagokat **elektrolitoknak** nevezzük. A leggyakoribb elektrolitok a sók, savak és a bázisok.

Ha oldódáskor az ionok képződése azaz az elektrolitikus disszociáció teljesen végbemegy, így az oldatban az oldott anyag döntően ionok vagy ion-asszociátumok formájában van jelen, akkor **erős elektrolitról** beszélünk. **Gyenge elektrolit** oldatában az oldott anyag részben ionos, részben pedig disszociálatlan molekuláris állapotban van jelen. Ebben az esetben a disszociáció mértékét az  $\alpha$  **disszociációfokkal** jellemezzük,

$$\alpha = \frac{\text{disszociált molekulák száma}}{\text{összes molekulák száma}} \quad (7.2.35)$$

valamint a  $K_d$  **disszociációs állandóval**. Ez utóbbi a disszociációs folyamat egyensúlyi állandója. A legegyszerűbben az azonos töltésszámú ionokból álló, ún. binér elektrolitokra (pl. sókra) írható fel.

$$KA = K^+ + A^- \quad (7.2.36)$$

A disszociációs állandó:

$$K_d = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]} \quad (7.2.37)$$

A szögletes zárójelben lévő mennyiségek az egyensúlyi moláris koncentrációkat jelentik. Szigorúan véve a fenti összefüggéssel definiált  $K_d$  nem állandó, hanem függ a koncentrációtól. Kizárólag csak az aktivitással felírt tömeghatástört tekinthető állandónak. Nem túl nagy koncentráció tartományban, ha idegen ionok nincsenek az oldatban, akkor a (7.2.37)-el definiált  $K_d$  jó közelítéssel állandónak tekinthető.

Erős elektrolitoknál  $K_d > 0,1$  ami azt jelenti, hogy már  $10^{-2} - 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú oldatokban gyakorlatilag teljes a disszociáció ( $\alpha = 1$ ). Erős elektrolitok töményebb oldataiban inkább az ionok asszociációja következik be, mint valódi molekulák képződése.

Gyenge elektrolitoknál  $K_d < 10^{-2}$ , ennek következtében  $10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú oldatban is csak néhány tized vagy század százalékos a disszociáció.

A (7.2.36)-os egyenlettel megadott példánál maradva meghatározhatjuk a disszociációfok és a disszociációs állandó kapcsolatát. Mivel a kationok és az anionok koncentrációja megegyezik, ezért írhatjuk, hogy

$$[K^+] = [A^-] = \alpha \cdot c_{KA} \quad \text{és} \quad [KA] = (1 - \alpha) \cdot c_{KA} \quad (7.2.38)$$

ezeket a disszociációs együtthatót definiáló (7.2.37)-es egyenletbe helyettesítve kapjuk:



$$K_d = c_{KA} \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \quad (7.2.39)$$

Ahol  $c_{KA}$  a bemért KA mennyiség alapján számított analitikai koncentráció (moláris vagy anyagmennyiség koncentráció), amely az alábbi kapcsolatba hozható az ionkoncentrációkkal:

$$c_{KA} = [KA] + [K^+] = [KA] + [A^-] \quad (7.2.40)$$

Mivel  $K_d$  értéke közelítőleg független a koncentrációtól, a (7.2.39)-egyenletből szükségképpen következik, hogy a disszociációfok a koncentráció növelésével csökken. A hígítás tehát gyenge vagy középérső ( $10^{-2} < K_d < 0,1$ ) elektrolitoknál kedvez a disszociációnak.

A vízzel (illetve az oldószerezrel) protonátadással reagáló elektrolitokat **savaknak** nevezzük, ha az oldószereznek protont adnak le, **bázisnak**, ha protont vesznek fel, illetve **amfoternek**, ha mindkét átalakulásra képesek. A legegyszerűbb amfoter anyag a víz. Az amfoter tulajdonság eredménye, hogy a víz **autoprotolízisre** képes, azaz önmagával is reagál. Közönségesen a vizet nem tekintjük elektrolitnak, mert csak igen kis mértékben disszociál:



Alkalmazzuk a tömeghatás törvényét a víz disszociációjára:

$$K_{d,H_2O} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} \quad (7.2.42)$$

25 °C hőmérsékleten  $K_{d,H_2O} = 2 \cdot 10^{-16} \text{ mol/l}$ . Mivel a víz csak igen kis mértékben disszociál, ezért  $[H_2O]$  értéke gyakorlatilag állandónak tekinthető  $[H_2O] = 55 \text{ mol/l}$ . Ezt az értéket behelyettesítve a (7.2.42)-es összefüggésbe eredményül kapjuk:

$$K_v = K_{d,H_2O} \cdot [H_2O]^2 = [H_3O^+][OH^-] \quad (7.2.43)$$

A  $K_v$  mennyiséget a víz **ionszorzatának** nevezzük, amelynek értéke 25 °C-on  $10^{-14}$ . Ebből következik, hogy tiszta vízben (és híg vizes oldatokban) a hidroxóniumionok és a hidroxidionok koncentrációjának szorzata - állandó hőmérsékleten - állandó érték.

Az ionszorzat értéke függ a hőmérséklettől és az oldat koncentrációjától. A hőmérséklet növelésével  $K_v$  értéke növekszik. 50 °C-on például  $K_v = 5,9 \cdot 10^{-13}$ .

Elektrolitok töményebb oldataiban az elektrosztatikus kölcsönhatások miatt jelentős eltérés lehet az ionszorzat  $10^{-14}$ -es értékétől. Ennek okát az ideális viselkedéstől való eltérésben kell keresni. Szigorúan véve a (7.2.43)-as összefüggésben a koncentrációk helyett az aktivitásokat kell használni. Az ionszorzat értékét ekkor a közepes aktivitási koefficiens értéke is meghatározza:

$$[H_3O^+][OH^-] = K_v / (\gamma_{\pm})^2 \quad (7.2.44)$$

Elektrolit oldatoknál a  $\gamma_{\pm} < 1$  (lásd Debye-Hückel elmélet). Ebből következik, hogy az ionszorzat értéke nagyobb, mint  $10^{-14}$ . Például 1 mólos *KCl* oldatban 25 °C-on  $[H_3O^+][OH^-] = 2,72 \cdot 10^{-14}$ .

Az elektrolitok egy különleges csoportját képezik a savak és a lúgok. Savak disszociációja vízben hidroxóniumiont (hidratált protont) eredményez. A disszociációs egyensúly a *HA* jelű savra felírva:



A disszociációs állandó:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad (7.2.46)$$

Mivel a hidroxóniumion koncentrációja igen kicsi, a víz mennyisége a disszociációs folyamat során gyakorlatilag állandó, ezért a  $[H_2O]$  vízkoncentrációt a fenti összefüggés nem tartalmazza.

Savak erősségének jellemzésére (a *pH*-hoz hasonlóan) gyakran használják a disszociációs állandó 10-es alapú negatív logaritmusát, a  $pK_a$ -t, amelynek definíciója:

$$pK_a = -\log K_a \quad (7.2.47)$$

Például az ecetsav disszociációs állandója szobahőmérsékleten  $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$ , ami megfelel  $pK_a = 4,76$ -nak. Lúgok bázikusságát hasonló módon jellemezhetjük. A  $pK_a$  és a *pH* kapcsolatát a (7.2.46)-os egyenlet segítségével határozhatjuk meg. Ebből fejezzük ki a  $pK_a$ -t és a *pH*-t, eredményül kapjuk:

$$pH = pK_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]} \quad (7.2.48)$$

Ezt az összefüggést **Henderson-Hasselbach egyenletnek** nevezi a szakirodalom. Ebből levonhatjuk azt a következtetést, hogy  $pK_a$  annak az oldatnak a *pH*-jával egyezik meg, amelyben a molekulák fele disszociált, azaz teljesül a  $[HA] = [A^-]$  feltétel.

### 7.2.4.1 Savak erősségét meghatározó termodinamikai mennyiségek

Savak elektrolitos disszociációját ionkristályos vegyületek oldódásához hasonlóan tárgyalhatjuk. Egyértékű savak disszociációját igen gyakran az alábbi egyensúllyal jellemezzük:



A fenti egyensúly leegyszerűsítése annak a bonyolultabb egyensúlynak, amit a (7.2.45)-ös egyenlet ír le. Ez az egyensúly magában foglalja azt, hogy a disszociáció során a vízmolekulák között lévő  $H$ -hidak egy része felbomlik, ami energiabefektetést igényel, tehát endoterm. Ezt követi a képződő ionok hidratációja, ami energiafelszabadulással jár. A két folyamat együttesen határozza meg az elegyedési hőt.

A következőkben savak erősségének termodinamikai kritériumait vizsgáljuk a sósav ( $HCl$ ), a hidrogén-fluorid ( $HF$ ), az ecetsav ( $CH_3COOH$ ) és annak szubsztituált származékai példáján. A sav erősségét jellemző disszociációs állandó kapcsolatba hozható a disszociációt jellemző termodinamikai mennyiségekkel, a  $\Delta_d H$  disszociációs entalpiával, a  $\Delta_d S$  disszociációs entrópiával és a  $\Delta_d G$  disszociációs szabadentalpiával. A disszociációs-szabadentalpiát kifejezhetjük a (7.2.49)-ben szereplő komponensek kémiai potenciáljával:

$$\Delta_d G = \mu_{H_3O^+} + \mu_{A^-} - \mu_{HA} \quad (7.2.50)$$

Disszociációs egyensúlyban teljesül a  $\Delta_d G = 0$  feltétel. Fejezzük ki a kémiai potenciálokat a koncentrációk és aktivitások segítségével.

$$0 = \mu_{H_3O^+}^o + RT \ln \gamma_{\pm} [H_3O^+] + \mu_{A^-}^o + RT \ln \gamma_{\pm} [A^-] - \mu_{HA}^o - RT \ln \gamma_{HA} [HA] \quad (7.2.51)$$

Rendezzük át a fenti összefüggést úgy, hogy helyettesítsük be a (7.2.46)-os disszociációs állandót. Eredményül kapjuk<sup>1</sup>

$$\Delta_d G^o = \mu_{H_3O^+}^o + \mu_{A^-}^o - \mu_{HA}^o = -RT \ln K_a \quad (7.2.52)$$

A fenti egyenlet bal oldala ( $\Delta_d G^o$ ) nem más, mint a disszociáció standard szabadentalpiája. Fejezzük ki ezt a disszociáció  $\Delta_d H^o$  standard entalpiájával és  $\Delta_d S^o$  entrópiájával.

$$\ln K_d = -\frac{\Delta_d G^o}{RT} = -\left( \frac{\Delta_d H^o - T \Delta_d S^o}{RT} \right) \quad (7.2.53)$$

Ebből az összefüggésből látszik, hogy a savak erősséget egyaránt befolyásolja a standard disszociációs entalpia és a standard disszociációs entrópia értéke. A disszociációs entalpia a disszociáló csoport kötésének erősségével, a disszociációs entrópia pedig a hidrát (szolvát) réteg szerkezetével kapcsolatos mennyiség.

<sup>1</sup> A  $\gamma_{\pm}^2 / \gamma_{HA}$  hányados értékét egynek vettük.

A disszociáció számára (pl. a sav erőssége szempontjából) kedvező a negatív disszociációs entalpia ( $\Delta_d H^\circ < 0$ ) és a pozitív disszociációs entrópia ( $\Delta_d S^\circ > 0$ ).

Szobahőmérsékleten  $HCl$  oldathoz  $\Delta_d H^\circ = -58 \text{ kJ/mol}$  és  $\Delta_d S^\circ = -55 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  ( $T\Delta_d S^\circ = -16,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) tartozik. E két mennyiségből számított disszociációs szabadentalpia  $\Delta_d G^\circ = -41,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Ez az érték azt mutatja, hogy a  $HCl$  disszociációja vízben igen kedvező folyamat (a sósav erős sav, vízben teljes mértékben disszociál). A negatív szabadentalpia, a negatív disszociációs entalpia dominanciájának következménye: a pozitív  $-T\Delta_d S$  mennyiség nem kompenzálja a negatív  $\Delta_d H^\circ$ -t.

A  $HF$  a sósavnál gyengébb sav. A  $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú oldatban a molekuláknak csak 7 %-a disszociál. Vizsgáljuk meg ennek okát. A disszociációs entalpia értéke  $\Delta_d H^\circ = -9 \text{ kJ/mol}$ , a disszociációs entrópiáé pedig  $\Delta_d S^\circ = -71 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  ( $T\Delta_d S^\circ = -21,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). A két mennyiség által meghatározott disszociációs szabadentalpia  $\Delta_d G^\circ = +12,2 \text{ kJ/mol}$ . Ez a  $HCl$ -nál kisebb disszociációs állandót jelent. Vegyük észre, hogy a  $HF$  esetében a sav erősségét nagyobb mértékben határozza meg a disszociációs entrópia, mint a kötések erősségért felelős disszociációs entalpia.

Ez utóbbi példa is jól mutatja, hogy a disszociációs folyamatban (savak erősségében) milyen lényeges szerepet játszik a hidratációval kapcsolatos entrópia. Ez a hatás még markánsabban jelentkezik szubsztituált ecetsav származékok disszociációjánál. A 7.6 táblázat mutatja az ecetsav, a monoklór ecetsavra, a diklór- és a triklór-ecetsavra vonatkozó termodinamikai adatokat.

**7.6 Táblázat:** Szubsztituált ecetsavszármazékok termodinamikai adatai

	$CH_3COOH$	$CH_2ClCOOH$	$CHCl_2COOH$	$CCl_3COOH$
$pK_a$	4,76	2,85	1,48	0,7
$\Delta_d H^\circ / \text{kJ/mol}$	-0,08	-4,6	-0,7	+1,2
$\Delta_d S^\circ / \text{kJ/mol}$	-91,6	-70,2	-27,0	-5,8
$-T\Delta_d S^\circ / \text{kJ/mol}$	27,3	20,9	8,1	1,7
$\Delta_d G^\circ / \text{kJ/mol}$	27,2	16,3	7,3	2,9

A táblázat adatai alapján megállapítható, hogy a  $T\Delta_d S^\circ$  mennyiség abszolút értéke minden esetben jóval nagyobb, mint a  $\Delta_d H^\circ$  abszolút értéke. Ez azt jelenti, hogy az ecetsav származékok sav erősségét a disszociációs entrópia határozza meg. Ez ellentétben áll azzal a gyakran hangoztatott nézettel, miszerint a klóratomok elektronszívó hatása miatt -  $\Delta_d H^\circ$  változását eredményezve - disszociál könnyebben a karboxilcsoportról a proton.

A táblázat adatai mutatják, hogy a disszociációs entrópia értéke mindegyik esetben negatív. Ez az entrópia csökkenés a víz molekulák hidratációkor bekövetkező rendeződésének következménye. A 7.2.2 fejezetben láttuk, hogy az entrópiacsökkenés mértéke az ion töltéssűrűségétől függ. Az ecetsav esetében a negatív töltés lokalizáltan a karboxilcsoporton helyezkedik el. A molekulán belüli klóratomok számának növelésével - ezek elektronszívó képessége folytán - a karboxil csoporton az elektronsűrűség csökken, a molekula másik vége pedig elektronban feldúsul. Az elektron-delokalizáció miatt a kisebb lokális elektronsűrűség a vízmolekulák kisebb mértékű rendeződését okozza, ami kisebb mértékű disszociációs entrópiában mutatkozik meg.

### 7.3 Elektrolitoldatok kolligatív sajátosságai

Az anyagi minőségtől független kolligatív tulajdonságokat, (a gőznyomást, az ozmózisnyomást, a fagyáspontcsökkenést és a forráspontemelkedést) a molekulák oldatbeli koncentrációja határozza meg. Mivel az oldás során – a disszociáció következtében – a részecskeszám növekszik, az elektrolitoldatok kolligatív sajátosságainál a részecskeszám növekedést is figyelembe kell venni.

Tekintsünk egy olyan elektrolitoldatot, amelyben a  $n_0$  számú molekula mindegyike  $\nu$  számú ionra disszociálhat. Legyen a disszociáció foka  $\alpha$ . Ekkor az oldatban lévő ionok száma  $n_0\alpha\nu$ , a semleges molekuláké pedig  $n_0(1-\alpha)$ . A semleges molekulák és ionok együttes száma:

$$n = n_0\alpha\nu + n_0(1-\alpha) = n_0[1 + \alpha(\nu - 1)] \quad (7.3.1)$$

Az oldatban a részecskék száma a disszociáció következtében az eredetinek  $i = [1 + \alpha(\nu - 1)]$  szeresére növekedett. Ezt az  $i$  mennyiséget az irodalomban **van't Hoff faktornak** nevezik.

Gyenge elektrolit ideálisnak tekinthető híg vizes oldatában a gőznyomás csökkenés és az ezzel járó fagyáspont- és forráspontváltozás, valamint az ozmózisnyomás nemcsak az oldott anyag analitikai koncentrációjától, hanem a disszociáció fokától is függ. A részecskeszám növekedését a van't Hoff faktoral vehetjük figyelembe. Az ozmózisnyomás példáján írhatjuk (ideális esetben):

$$\pi = \frac{RT}{M_2} c_2 \cdot i \quad (7.3.2)$$

ahol  $c_2$  az oldott anyag  $g/dm^3$ -ben kifejezett koncentrációja. Minél nagyobb a disszociáció mértéke, annál nagyobb az ozmózisnyomás. Hasonló mondható el a gőznyomásról, a fagyás- és a forráspontról. A 6.4.2 fejezetben leírtak alapján megadhatjuk elektrolitoldatok fagyáspont csökkenésének és forráspont emelkedésének mértékét a van't Hoff faktor segítségével :

$$\Delta T_{fp} = K_{eb} \cdot m_2 \cdot i \quad \Delta T_{op} = K_{kr} \cdot m_2 \cdot i \quad (7.3.3)$$

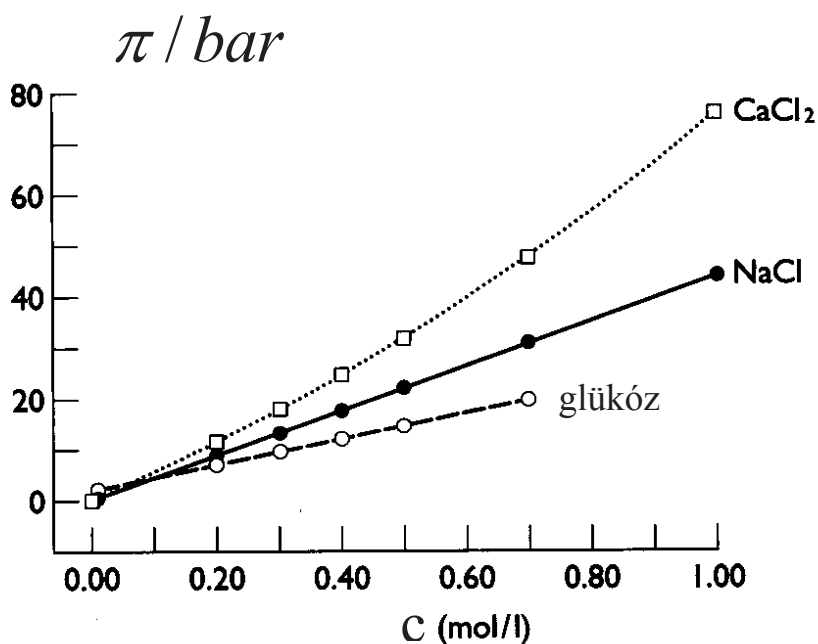
ahol  $m_2$  az oldott anyag molalitása,  $K_{eb}$  és  $K_{kr}$  a 6.2.2.1-es fejezetben definált ebullioszkopos együtttható (molális forráspontemelkedés) és krioszkopos együtttható (molális fagyáspontcsökkenés). Sem a  $c_2$ , sem pedig az  $m_2$  koncentrációban nem vesszük figyelembe a molekulák disszociációját. A disszociáció mértékére az  $i$  van't Hoff faktorból következtethetünk.

**7.7 Táblázat:** A van't Hoff faktor értéke különböző koncentrációjú  $K_2SO_4$  oldatokban

molalitás	$i$
0,1	2,32
0,05	2,45
0,01	2,67
0,005	2,77
0,001	2,84

Például  $\text{NaCl}$  oldat esetén a kísérletekkel meghatározott  $i=2$  a teljesmértékű disszociációt jelenti. A  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -nél  $i=3$ . Mindezek azt jelentik, hogy a kolligatív sajátosságok méréséből meghatározható a disszociáció foka is. Tömény elektrolitoknál a disszociáció visszaszorul. Ez tükröződik a van't Hoff faktorban is. A 7.7 táblázat  $\text{K}_2\text{SO}_4$  oldatban fagyáspontcsökkenéssel mért van't Hoff faktor függését mutatja a koncentrációtól. Az adatok alapján megállapítható, ahogy a hígítást növeljük, úgy tart a van't Hoff faktor értéke a teljes disszociációt jelentő  $i \rightarrow 3$  értékhez. Még az ezred molalitású oldatban sem teljes a disszociáció.

A disszociációval kapcsolatos részecskeszám növekedés az ozmózisnyomásban is megmutatkozik. Azonos moláris koncentrációnál a több iont szolgáltató anyag oldatának nagyobb az ozmózisnyomása, ahogy azt a 7.3.1 ábra mutatja.



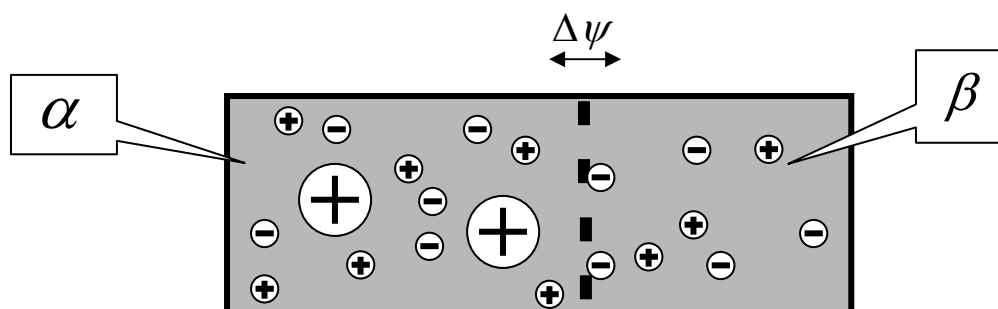
**7.3.1 ábra:** A glükóz,  $\text{NaCl}$  és a  $\text{CaCl}_2$  vizes oldatának ozmózisnyomása a koncentráció függvényében. [2]

Az ábrán látható, hogy azonos kiindulási koncentráció esetén a legtöbb ionra disszociáló  $\text{CaCl}_2$  oldatának a legnagyobb az ozmózisnyomása. A legkisebb ozmózisnyomás a nem disszociáló glükóz oldatát jellemzi.

### 7.3.1 Donnan egyensúly

A 7.1.5.1 fejezetben már vizsgáltunk olyan egyensúlyt, amelynél az oldószer molekulák számára átjárhatatlan membrán az elektrolit egyik ionját (a kationt) engedi át. Most kiterjesztjük tárgyalásunkat olyan esetre, amikor az oldószer, a kisméretű ionokkal együtt áthatolhat a membránon.

Tekintsünk egy olyan féligáteresztő hártáival elválasztott rendszert, amelynek mindkét térfelén az oldószer molekulákon kívül kisméretű egyértékű anionok és kationok (pl.  $K^+$  és  $Cl^-$  ionok) vannak. Jelöljük a kisméretű kationt  $M^+$ -el és a hozzátartozó aniont  $X^-$ -el. A kisméretű ionok mellett legyen az egyik oldalon nagyméretű kation (pl. töltéssel rendelkező fehérje, vagy kolloid méretű ion). Jelöljük ezt a  $z_+$  töltésű makroiont  $P^{z_+}$ -vel. Ennek ellenionját pedig legyen az oldatban lévő  $X^-$  anion. A membránon a makroion nem mehet át.



7.3.2 ábra: A Donnan egyensúly makro és mikro ionokkal

Jelöljük a membránnal (félig áteresztő hártáival) elválasztott oldatrendszernek azt felét  $\alpha$ -val, amelyik a makrokationt tartalmazza. A másik  $\beta$ -val jelölt oldalon csak kisméretű ionok legyenek, ahogy azt a 7.3.2 ábra mutatja.

A termodinamikai egyensúly feltétele a membránon áthatoló komponensek elektrokémiai potenciáljának mindkét térfélre vett azonossága.

Először vizsgáljuk meg a koncentráció viszonyokat az elektron-neutralitás elvének figyelembe vételével, és csak később foglalkozunk az elektromos potenciállal. Ekkor az egyensúlyt a kémiai potenciálok egyenlősége jelenti. Írjuk fel az egyensúly feltételét a kisméretű ionokra.

$$\mu_{M^+, \alpha} = \mu_{M^+, \beta} \quad \mu_{X^-, \alpha} = \mu_{X^-, \beta} \quad (7.3.4)$$

Mivel  $\mu_{M^+}$ -t és  $\mu_{X^-}$ -t külön-külön nem ismerjük, csak a kettő összegét, ami  $\mu_{MX}$ -el egyezik meg, ezért a (7.1.53)-as egyenlet alapján írhatjuk, hogy

$$\mu_{MX} = \mu_{MX}^o + RT \ln a_{M^+} a_{X^-} = \mu_{MX}^o + RT \ln a_{\pm}^2 \quad (7.3.5)$$

Az egyensúly feltétele tehát

$$\mu_{MX,\alpha}^o + RT \ln a_{\pm,\alpha}^2 = \mu_{MX,\beta}^o + RT \ln a_{\pm,\beta}^2 \quad (7.3.6)$$

Mivel mindkét oldalon ugyanaz az oldószer, ezért  $\mu_{MX,\alpha}^o = \mu_{MX,\beta}^o$ . Az egyensúly feltétele a közepes aktivitások egyenlősége:

$$a_{\pm,\alpha} = a_{\pm,\beta} \quad (7.3.7)$$

A (7.1.66)-os összefüggés szerint a közepes aktivitások felbonthatók a közepes aktivitási koefficiens és a közepes molalitás szorzatára:

$$a_{\pm,\alpha} = \gamma_{\pm,\alpha} \cdot m_{\pm,\alpha} \quad a_{\pm,\beta} = \gamma_{\pm,\beta} \cdot m_{\pm,\beta} \quad (7.3.8)$$

ahol  $m_{\pm}$  a (7.1.65)-ös egyenlettel definiált közepes molalitás. A (7.3.7)-es egyenletben szereplő közepes ionaktivitásokat kifejezhetjük az egyedi ionkoncentrációkkal:

$$\left( m_{M^+,\alpha} \cdot m_{X^-, \alpha} \right) \cdot \gamma_{\pm,\alpha}^2 = \left( m_{M^+,\beta} \cdot m_{X^-, \beta} \right) \cdot \gamma_{\pm,\beta}^2 \quad (7.3.9)$$

Ha kicsi a különbség a két oldalon az ionkoncentrációkban, akkor nem különbözik jelentősen a közepes aktivitási koefficiens értéke, ezért alkalmazhatjuk a  $\gamma_{\pm,\alpha} \sim \gamma_{\pm,\beta} \equiv \gamma_{\pm}$  közelítést. Ebben az esetben az egyensúly feltételére adódik, hogy

$$m_{M^+,\alpha} \cdot m_{X^-, \alpha} = m_{M^+,\beta} \cdot m_{X^-, \beta} \quad (7.3.10)$$

A  $\beta$ -val jelölt oldalon csak kisméretű ionok vannak, ezért az elektroneutralitás elve miatt teljesül az ionkoncentrációk egyenlősége.

$$m_{M^+,\beta} = m_{X^-, \beta} \quad (7.3.11)$$

A (7.3.10)-es egyenlet jobb oldalán az  $m_{M^+,\beta} \cdot m_{X^-, \beta}$  szorzat helyett egyaránt írhatunk  $m_{M^+,\beta}^2$ -t vagy  $m_{X^-, \beta}^2$ -t.

$$m_{M^+,\alpha} \cdot m_{X^-, \alpha} = m_{M^+,\beta}^2 = m_{X^-, \beta}^2 \quad (7.3.12)$$

Az  $\alpha$ -val jelölt oldalon az elektroneutralitás feltétele az alábbi:

$$z_+ \cdot m_{P^+,\alpha} + m_{M^+,\alpha} = m_{X^-, \alpha} \quad (7.3.13)$$

Ahhoz, hogy megkapjuk a kationok két térfél közötti koncentrációjának eloszlását, szorozzuk meg a fenti egyenlet mindkét oldalát  $m_{M^+,\alpha}$ -val. Ekkor a (7.3.12)-es egyenlet szerint  $m_{M^+,\alpha} \cdot m_{X^-, \alpha} = m_{M^+,\beta}^2$ . Ezt behelyettesítve a (7.3.13)-as egyenletbe, eredményül az alábbi összefüggést kapjuk:



$$z_+ \cdot m_{P^{z_+},\alpha} \cdot m_{M^+,\alpha} + m_{M^+,\alpha}^2 = m_{M^+,\beta}^2 \quad (7.3.14)$$

A fenti egyenletből kiolvasható, ha nem lenne jelen makroion ( $m_{P^{z_+},\alpha} = 0$ ), akkor a kationok koncentrációja mindkét oldalon azonos lenne:  $m_{M^+,\alpha} = m_{M^+,\beta}$ . Ezt az egyenletes eloszlást megbontja a membrán általt gátolt mozgású makroion jelenléte. Az egyenletből az is kiolvasható, hogy  $m_{P^{z_+},\alpha} > 0$  esetben  $m_{M^+,\alpha} < m_{M^+,\beta}$ , a makroion oldalán kevesebb kisméretű kation található, mint a másik oldalon.

A fentiekhez hasonló módon az anionok eloszlására is következtethetünk, ugyanis mindkét térfélen az ellentétes előjelű töltések számának egyeznie kell.

$$m_{X^-, \alpha}^2 - z_+ \cdot m_{P^{z_+}, \alpha} \cdot m_{X^-, \alpha} = m_{X^-, \beta}^2 \quad (7.3.15)$$

Ebből is kiolvasható, hogy  $m_{P^{z_+},\alpha} > 0$  esetben  $m_{X^-, \alpha} > m_{X^-, \beta}$ , a makrokation oldalán több anion található, mint a másik oldalon. A fenti két egyenlet megoldása megadja az ioneloszlást a membrán két oldalán.

Ha a nagyméretű ion  $z_-$  számú negatív töltést tartalmaz, akkor a (7.3.14)-e és (7.3.15)-ös egyenletek módosulnak.

$$m_{M^+,\alpha}^2 - z_- \cdot m_{P^{z_-},\alpha} \cdot m_{M^+,\alpha} = m_{M^+,\beta}^2 \quad (7.3.16)$$

és

$$m_{X^-, \alpha}^2 + z_- \cdot m_{P^{z_-}, \alpha} \cdot m_{X^-, \alpha} = m_{X^-, \beta}^2 \quad (7.3.17)$$

Ebben az esetben a koncentráció viszonyok is megváltoznak:  $m_{M^+,\alpha} > m_{M^+,\beta}$ , valamint  $m_{X^-, \alpha} < m_{X^-, \beta}$ , a makroanion oldalán több kisméretű kation található, mint a másik oldalon.

Jellemezzük a membrán két oldalán kialakuló koncentráció viszonyokat a kisméretű ionok koncentrációjának hányadosával:

$$Y_+ = \frac{m_{M^+,\alpha}}{m_{M^+,\beta}} \quad Y_- = \frac{m_{X^-, \alpha}}{m_{X^-, \beta}} \quad (7.3.18)$$

A (7.3.10)-es összefüggés alapján belátható, hogy a kationokra és az anionokra felírt hányadosok nem függetlenek egymástól, egymásnak reciprokai:

$$Y_+ = \frac{1}{Y_-} \quad (7.3.19)$$

Helyettesítsük be a kationokra vonatkozó koncentráció arányt a (7.3.14)-es egyenletbe. Eredményül kapjuk az alábbi másodfokú egyenletet:

$$Y_+^2 + \frac{z_+ \cdot m_{p^{z_+}, \alpha}}{m_{M^+, \beta}} \cdot Y_+ - 1 = 0 \quad (7.3.20)$$

Ennek megoldása a következő:

$$Y_+ = -\frac{z_+ \cdot m_{p^{z_+}, \alpha}}{2m_{M^+, \beta}} + \sqrt{1 + \left( \frac{z_+ \cdot m_{p^{z_+}, \alpha}}{2m_{M^+, \beta}} \right)^2} \quad (7.3.21)$$

Ebből látszik, hogy a koncentráció különbség (arány) annál nagyobb, minél nagyobb a makroion töltése és koncentrációja. Ha a makrokation igen kis koncentrációban van jelen  $z_+ \cdot m_{p^{z_+}, \alpha} \ll 2m_{M^+, \beta}$ , akkor a fenti koncentráció hányad az alábbi kifejezéssel adható meg:

$$Y_+ \sim 1 - \frac{z_+ \cdot m_{p^{z_+}, \alpha}}{2m_{M^+, \beta}} \quad (7.3.22)$$

Az anionok két oldal közötti megoszlására a (7.3.19)-es egyenlet felhasználásával következtethetünk.

Az eltérő ion koncentrációk miatt a membrán két oldalán elektromos potenciál különbség alakul ki. Ennek nagyságára az elektrokémiai potenciálok egyenlőségéből következtethetünk. Egyensúlyban ugyanis a kisméretű ionokra teljesülni kell az alábbi feltételeknek:

$$\tilde{\mu}_{M^+, \alpha} = \tilde{\mu}_{M^+, \beta} \quad \tilde{\mu}_{X^-, \alpha} = \tilde{\mu}_{X^-, \beta} \quad (7.3.23)$$

Fejezzük ki a kisméretű kationok elektrokémiai potenciálját a koncentrációval.

$$\tilde{\mu}_{M^+, \alpha} = RT \ln \gamma_{\pm} m_{M^+, \alpha} + z_{M^+} F \psi_{\alpha} = RT \ln \gamma_{\pm} m_{M^+, \beta} + z_{M^+} F \psi_{\beta} = \tilde{\mu}_{M^+, \beta} \quad (7.3.24)$$

Ennek átrendezésével kapjuk, hogy a membrán két oldala közötti potenciál  $\Delta_D \psi = \psi_{\beta} - \psi_{\alpha}$  különbség<sup>1</sup>:

$$\Delta_D \psi = \frac{RT}{z_{M^+} \cdot F} \cdot \ln Y_+ \quad (7.3.25)$$

A két oldal közötti  $\Delta_D \psi$  potenciálkülönbséget a **Donnan-potenciálnak** nevezzük. Nagyméretű kation esetében  $Y_+ < 1$  ( $\ln Y_+ < 0$ ) a Donnan-potenciál negatív ( $\Delta_D \psi < 0$ ), ami azt jelenti, hogy az elektromos potenciál a makrokation oldalán nagyobb, mint a másik oldalon  $\psi_{\alpha} > \psi_{\beta}$ . Negatív töltésű makroion esetén  $Y_- > 1$  ( $\ln Y_- > 0$ ) a Donnan-potenciál pozitív ( $\Delta_D \psi > 0$ ).

<sup>1</sup> Eltekintettünk a közepes aktivitási koefficiens koncentrációtól való függésétől, valamint az elhanyagolható mértékű ozmózisnyomástól.

### 7.3.2 Polielektrolit oldatok ozmózisnyomása

Nagyméretű ionok ozmózisnyomásra gyakorolt hatását vizsgáljuk a 7.3.1 fejezetben leírt rendszer segítségével. Beláttuk, hogy makroionok jelenlétében jelentős koncentráció különbség alakul ki a membrán két oldalán. Ez a koncentráció különbség - nevezzük többlet koncentrációnak - jelentős ozmózisnyomást eredményez. A továbbiakban azt vizsgáljuk, hogyan függ a makroiont tartalmazó oldat ozmózisnyomása a makro- és mikroionok koncentrációjától és töltésszámától. A 7.3.2 ábrán bemutatott rendszer  $\alpha$ -val jelölt oldalán lévő ionok  $m_t$  többlet koncentrációja:

$$m_t = m_{p^{z_+}, \alpha} + m_{M^+, \alpha} + m_{X^-, \alpha} - m_{M^+, \beta} - m_{X^-, \beta} \quad (7.3.26)$$

A (7.3.11)-es és (7.3.13)-as összefüggések figyelembe vételével átírhatjuk a fenti egyenletet.

$$m_t = m_{p^{z_+}, \alpha} + m_{M^+, \alpha} + z_+ m_{p^{z_+}, \alpha} + m_{M^+, \alpha} - 2m_{M^+, \beta} \quad (7.3.27)$$

A (7.3. 10)-es egyenletet felhasználásával további módosításokat végezhetünk el.

$$m_t = m_{p^{z_+}, \alpha} (1 + z_+) + 2m_{M^+, \alpha} - 2 \left[ m_{M^+, \alpha} (z_+ m_{p^{z_+}, \alpha} + m_{M^+, \alpha}) \right]^{1/2} \quad (7.3.28)$$

Mivel most már minden mennyiség a makroion oldatához tartozik, ezért az egyszerűbb jelölés érdekében elhagyjuk az oldal megjelölésére vonatkozó alsó  $\alpha$  indexet, valamint a töltések előjelére vonatkozó jelölést. Ennek megfelelően a többlet koncentrációt az alábbi összefüggéssel fejezzük ki:

$$m_t = m_p (1 + z) + 2m_M - 2 \left[ m_M (z m_p + m_M) \right]^{1/2} \quad (7.3.29)$$

ahol az  $m$  mennyiség az oldott anyagra vonatkozó molalitásokat jelöli.

A 6.2.2.1 fejezetben vizsgáltuk híg (ideális) oldatok ozmózisnyomását. Megállapítottuk, hogy a van't Hoff törvény szerint az ozmózisnyomás lineárisan függ a koncentrációtól:

$$\pi = \frac{RT}{M_p} c_p \quad (7.3.30)$$

ahol  $M_p$  az oldott makroion molekulatömege. Ha a  $c_p$  koncentrációt  $g/m^3$ -ben adjuk meg, akkor a  $\pi$  ozmózisnyomást  $kPa$ -ban kapjuk meg. Térjünk át molalitásra. Az oldószer 1  $kg$ -jának térfogata  $\frac{1000V_1}{M_1}$ , ahol  $V_1$  az  $M_1$  molekulatömegű oldószer móláris térfogata. A

(7.3.30)-as ozmózisnyomás molalitással kifejezett függése:

$$\pi = \frac{M_1 RT}{1000 \cdot V_1} \cdot m_t \quad (7.3.31)$$

Ha a  $V_1$  moláris térfogatot  $dm^3/mol$ -ban adjuk meg, akkor az ozmózisnyomást  $kPa$ -ban kapjuk meg.

Helyettesítsük ebbe a kifejezésbe a többletkoncentrációra vonatkozó (7.3.29)-es értéket. Az ionkoncentrációkkal kifejezett ozmózisnyomás ekkor:

$$\pi = \frac{M_1 RT}{1000 \cdot V_1} \cdot (1+z)m_p + 2m_M - 2 \left[ m_M (zm_p + m_M) \right]^{1/2} \quad (7.3.32)$$

Ezt a kifejezést más formában is írhatjuk:

$$\pi = \frac{M_1 RT}{1000 \cdot V_1} \cdot \left[ (1+z)m_p + 2m_M - 2m_M \left( 1 + \frac{zm_p}{m_M} \right)^{1/2} \right] \quad (7.3.33)$$

Annak ellenére, hogy a fenti összefüggés bonyolultnak tűnik, mégis kiolvasható belőle számos hasznos információ, ha az  $m_M = 0$  és az  $m_M \square m_p$  határeseteket nézzük. További egyszerűsítést jelent  $m_M > m_p$  esetén a (7.3.33)-as egyenlet gyökös kifejezésének binominális hatványsorral történő közelítése.

$$\left( 1 + \frac{z_+ m_{p^{z_+, \alpha}}}{m_{M^+, \alpha}} \right)^{1/2} \square 1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{zm_p}{m_M} - \frac{1}{8} \cdot \left( \frac{zm_p}{m_M} \right)^2 + \dots \quad (7.3.34)$$

A két határesethez, valamint a fenti közelítéshez tartozó ozmózisnyomás függéseket a 7.8 táblázatban mutatjuk be. A táblázatban nem csak molalitással, hanem a  $g/dm^3$  koncentrációval kifejezett függéseket is bemutatjuk.

**7.8 Táblázat:** Polielektrolitok ozmózisnyomásának függése a koncentrációtól

határeset	$m_p [mol \cdot kg^{-1}]$	$c_p [g / dm^3]$
$m_M = 0$	$\pi = \frac{M_1 RT}{1000 \cdot V_1} \cdot (1+z)m_p$	$\pi = \frac{RT}{M_p} \cdot (1+z)c_p$
$m_M \square m_p$	$\pi = \frac{M_1 RT}{1000 \cdot V_1} \cdot m_p$	$\pi = \frac{RT}{M_p} \cdot c_p$
$m_M > m_p$	$\pi = \frac{M_1 RT}{1000 \cdot V_1} \cdot \left( m_p + \frac{z^2}{4} \cdot \frac{m_p}{m_M} \right)$	$\pi = \frac{RT}{M_p} \cdot c_p + \frac{z^2}{4} \cdot \frac{1000 V_1 R T c_p^2}{M_1 M_p m_M}$

Az  $m_M = 0$  eset annak felel meg, amikor az oldat a makroion mellett nem tartalmaz elektrolitot. Ebben az esetben az ozmózisnyomás nem csak az ionkoncentrációtól, hanem a makroion töltéseinek a számától is függ.

Ha az elektrolit nagy feleslegben van ( $m_M \ll m_P$ ), akkor visszkapjuk a van't Hoff törvényt, azaz a makroion töltéseit az elektrolit teljes mértékben árnyékolja. Az ozmózisnyomás nem függ a makroion töltésétől.

A köztes esetekben ( $m_M > m_P$ ) az ozmózisnyomás elektrosztatikus komponense (a zárójelben lévő második tag) fordítottan arányos az elektrolit koncentrációjával.

$$\pi = \frac{M_1 RT}{1000 \cdot V_1} \cdot \left( m_P + \frac{z^2}{4} \cdot \frac{m_P}{m_M} \right) \quad (7.3.35)$$

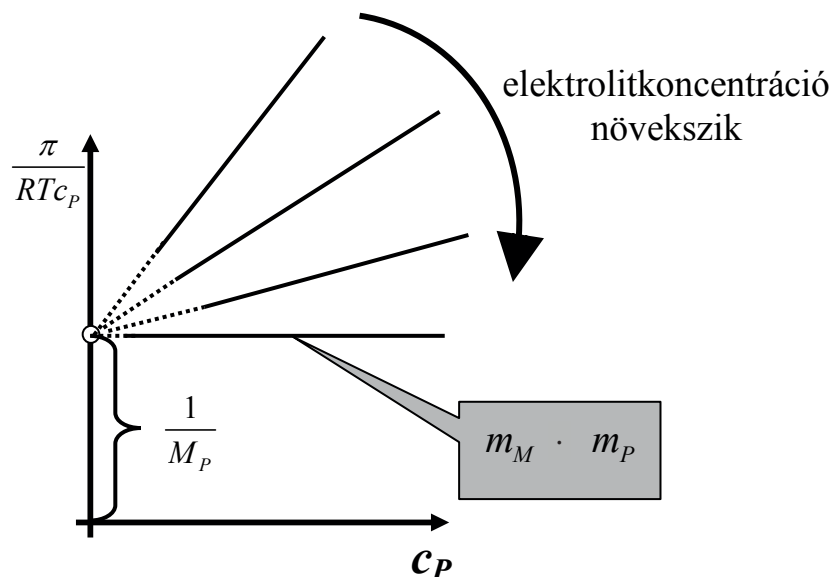
Igen gyakran alkalmazzák polielektrolit oldatok ozmózisnyomásának leírására a viriál tételt. Ekkor az elektrosztatikus kölcsönhatást a  $B$ -vel jelölt második viriálegyütthatóval veszik figyelembe az alábbi módon:

$$\frac{\pi}{RTc_P} = \frac{1}{M_P} + \frac{z^2}{4} \cdot B c_P \quad (7.3.36)$$

ahol a második viriálegyüttható értéke

$$B = \frac{1000z^2}{4M_P^2 \rho_1 m_{MX}} \quad (7.3.37)$$

Polielektrolit oldat redukált ozmózisnyomását mutatja a 7.3.3 ábra a makroion koncentrációjának függvényében különböző elektrolit töménységnél.



**7.3.3 ábra:** Polielektrolitoldat ozmózisnyomása a makroion koncentrációjának függvényében.



### ***Robert Hooke (1635-1703) angol természettudós***

*Robert Hooke 13 éves korában felvételt nyert a híres Westminster iskolába, majd onnét Oxfordba ment, ahol akkor Anglia legjobb tudósai dolgoztak. Hamarosan a kémikus Robert Boyle asszisztense lett. Öt évvel később fedezte fel rugalmassági törvényét, amely szerint a szilárd testek (pl. fém- vagy fa tárgyak) megnyúlása az alkalmazott erővel arányos. Hooke az órák hajszálrugóinak tervezésében felhasználta saját eredményeit. 1662-ben a londoni Royal Society (Királyi Társaság) kísérletekért felelős kurátorává nevezték ki, a következő évben a társaság tagjává választották. Elsőként fogalmazta meg, hogy melegítésre minden anyag tágul, és hogy a levegő egymástól meglehetősen nagy távolságra lévő részecskékből áll. Sok területen végzett kutatásokat. Az elsők között épített tükrös távcsövet, és a Marsról készített részletes rajzait a XIX. században a bolygó forgási sebességének meghatározására használták. Micrographia (Kis rajzok; 1665) c. kötete tartalmazta a hókristályok szerkezetéről készített tanulmányait, rajzait. Tárgyalta a mesterséges szálak készítésének lehetőségét. Feltételezte, hogy a gravitációs erő mérhető az ingamozgás felhasználásával, majd megkísérelte annak kimutatását, hogy a Föld és a Hold ellipszispályán mozog a Nap körül. 1672-ben felfedezte a diffrakciót, majd annak magyarázatként a fény hullámtermészetének lehetőségét vetette fel. 1678-ban a bolygómozgás leírására megfogalmazta törvényét, amelyet később Newton használt fel módosított formában. Hooke csalódott volt, hogy nem ismerték el az elsőbbségét, és később elkeseredett vitába bonyolódott Newtonnal.*

## 8 Szilárd anyagok

A szilárd halmazállapotú anyagokat szerkezetük alapján két típusra oszthatjuk: **kristályos** és **amorf** anyagokra. A tér mindhárom irányában periodikusan ismétlődő elemi egységekből felépülő makroszkópikus testet kristályosnak nevezzük. A kristály legkisebb egysége az elemi cella. A kristályt összetartó erők lehetnek, kovalens és ionos kötések, valamint intermolekuláris kölcsönhatások. A kristályrács ionjai, atomjai vagy molekulái a szomszédos részecskék kölcsönhatásának potenciális energia minimumában helyezkednek el. Mozgásukat ez nagymértékben gátolja, a translációs mozgás lehetősége megszűnik. Ebből következik, hogy alakállók, és mérsékelt nagyságú nyomó-, vagy nyíróerők hatására nem alakul ki maradandó alakváltozás. Keménységük széles határok között változik, a legkeményebb anyagtól, a gyémánttól, a vajnál alig keményebb alkálifémekig.

A kristályos anyagok fizikai tulajdonságaira az **anizotrópia** jellemző. A különböző kristálytani irányokban különbözőképpen viselkednek. Ennek egyik makroszkópiusan megnyilvánuló jelensége az iránytól függő hasíthatóság, de anizotrópia tapasztalható a kompresszibilitásban, az optikai tulajdonságokban, a hő és elektromos vezetőképességben.

Az "amorf" szó, "alaktalant" jelent. Az amorf anyagokat – ellentétben a kristályos anyagokkal, amelyek az alacsony hőmérsékletű anyag természetes egyensúlyi állapotát jelentik – a metastabilis állapot jellemzi. Akkor alakulnak ki, ha nincs idő a termodinamikai egyensúly beállítására, például ha a kristályosodó anyagot túl gyorsan hűtjük le. A gyors hűtés a folyadék-szerű szerkezetet "befagyasztja". Nem alakul hosszútávú rend és anizotróp struktúra. Ennek következménye, hogy az amorf anyagokat sok szempontból inkább a folyadékokhoz soroljuk, mintsem a szilárd testek közé. A hosszútávú rend kialakulásáért, vagy annak elmaradásáért – a külső hatásokon kívül - a molekulaszervezet is felelős. Ha az anyag molekulája olyan, hogy nem kedvez a szabályos és tömör elrendeződésnek, akkor nem képződik kristály. Az ilyen anyagok a hűtés során nem kristályosodnak, hanem lassan egyre kevésbé folyóvá válva szilárdulnak meg. Egyik legismertebb amorf anyag az üveg, de a műanyagok nagy többsége is amorf szerkezetű.

A kristályos és amorf anyagok fizikai tulajdonságaiban megmutatkozó különbséget leglátványosabban az olvadáspont mutatja. Ha egy kristályos testtel hőt közlünk, akkor hőmérséklete emelkedni fog, míg el nem érjük az olvadáspontját. Ekkor a hőmérséklet-emelkedés megáll, és a teljes olvadási folyamat állandó hőmérsékleten játszódik le. A határozott olvadáspont a hosszútávú rendnek a következménye. Az olvadásponton ugyanis olyan fázisátmenet játszódik le, amely során megszűnik a hosszútávú rend, csak rövid távú rend marad fenn. Amorf testekben a hőmérséklet növelésével nem változik meg lényegesen a részecskék térbeli elhelyezkedésének rendje, csupán mozgékonyosságuk változik. Ebből következik, hogy az amorf anyagoknak – ellentétben a kristályos anyagokkal - nincs határozott és éles olvadáspontja.

Egy másik lényeges különbség abból adódik, hogy az amorf testeknek egyaránt vannak a szilárd és a folyékony anyagokra jellemző tulajdonságai. A vizsgálat időtartama és sebessége jelentősen befolyásolja az anyag viselkedését. Az üveg rövid igénybevétel esetén szilárd testként viselkedik, de terhelés hatására hosszú idő alatt maradandó alakváltozást szenved. Ez azt jelenti, hogy ha nagyon lassan is, de azért folyik.

Az alakváltozáshoz a molekulák átrendeződése szükséges. Az amorf anyagok nemegyensúlyi állapotból az egyensúly felé tartó folyamatait **relaxációnak** nevezzük. Ezek időbeli lefolyását a  $\tau$  **relaxációs idő** jellemzi, amely megmutatja azt, hogy a mért mennyiség  $\Delta x(t)$  eltérése az egyensúlyi értéktől mikor éri el az  $\Delta x_0$  kezdeti eltérés  $e$ -ad részét. Ha  $t$ -vel jelöljük az időt, akkor a relaxációs idő definíciója:

$$\Delta x(t) = \Delta x_o \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right] \quad (8.0.1)$$

$\Delta x(t)$  például jelölheti a molekulák elmozdulásának mértékét adott terhelés hatásra. A relaxációs idő segítségével dönthetjük el azt, hogy egy amorf anyag folyadékszerűen, vagy szilárd anyagként viselkedik. A relaxációs idő és a vizsgálatunk  $t_m$  idejének a hányadosa,

$$D_e = \frac{\tau}{t_m} \quad (8.0.2)$$

az ún. **Deborah-szám** alapján különböztethetjük meg az amorf anyagok mechanikai tulajdonságait.

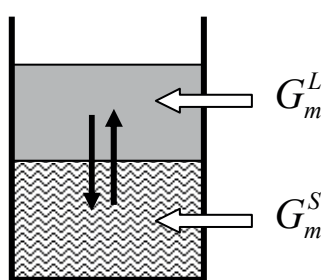
- Ha a relaxációs idő nagy a megfigyelési időhöz képest ( $D_e \gg 1$ ), akkor az anyag szilárd testként viselkedik.
- Amennyiben a megfigyelés ideje hosszú, vagy az anyag relaxációs ideje rövid ( $D_e \ll 1$ ), az anyag folyadékként viselkedik.
- Ha a megfigyelés ideje összemérhető a relaxációs idővel ( $D_e \sim 1$ ), akkor az anyag egyaránt mutat folyadék és szilárdtest viselkedést.

A továbbiakban az  $D_e \gg 1$  esettel foglalkozunk. A viszkózus ( $D_e \ll 1$ ) és a viszkoelasztikus ( $D_e \sim 1$ ) viselkedést a 12. fejezetben tárgyaljuk.



## 8.1 A folyékony - szilárd átmenet

A folyékony halmazállapotból a szilárd halmazállapotba történő átmenetet **kristályosodásnak**, ennek ellentétét **olvadásnak** nevezzük. Mindkét folyamat olyan elsőrendű fázisátalakulás (1.6.4 fejezet), amely az atomok, ionok, vagy molekulák hosszútávú rendjének megváltozásával jár. Olvadásnál a hosszútávú rend megszűnik, kristályosodásnál pedig kialakul. Mivel tiszta egykomponensű anyagok egyensúlyi körülmények között pontosan azon a hőmérsékleten olvadnak meg, mint amin megfagynak, ezért az olvadási hőmérséklet megegyezik a fagyási hőmérséklettel (a fagyásponttal). Adott nyomásnál az olvadás szigorúan meghatározott  $T_{op}$  hőmérsékleten megy végbe. Az 1 atm nyomáshoz tartozó olvadási hőmérséklet és az 1 bar nyomáshoz tartozó **standard olvadáspont** közötti különbség elhanyagolható.



### 8.1.1 ábra: Folyadék és kristályos anyag termodinamikai egyensúlya

Az olvadásponton a folyadék és a kristályos fázis termodinamikai egyensúlyban van. Ennek feltétele a moláris szabadentalpiák egyezése.

$$G_m^L = G_m^S \quad (8.1.1)$$

ahol  $G_m^L$  a folyadék-,  $G_m^S$  pedig a kristályos anyag moláris szabadentalpiáját jelenti. A fenti egyensúlyi feltételt másképpen is megfogalmazhatjuk. Képezhetjük a két egyensúlyban lévő fázis közti szabadentalpia különbséget. Ha az olvadás irányából nézzük a változást, akkor ennek a moláris szabadentalpia-változását  $\Delta_{op} G_m$ -el, ha a kristályosodás irányából, akkor pedig  $\Delta_{kr} G_m$ -el jelöljük. Az olvadásponton a termodinamikai egyensúly feltétele:

$$\Delta_{op} G_m = \Delta_{kr} G_m = 0 \quad (8.1.2)$$

A továbbiakban a jelenséget a hőmérséklet-növelés, azaz az olvadás irányába vizsgáljuk. A  $\Delta_{op} G_m$  olvadási szabadentalpiát kifejezhetjük a  $\Delta_{op} H_m$  olvadási entalpiával (olvadáshővel) és a  $\Delta_{op} S_m$  olvadási entrópiával.

$$\Delta_{op} G_m = \Delta_{op} H_m - T_{op} \Delta_{op} S_m = 0 \quad (8.1.3)$$

Ebből következik a moláris olvadási entalpia és entrópia kapcsolata:

$$\Delta_{op} S_m = \frac{\Delta_{op} H_m}{T_{op}} \quad (8.1.4)$$

Mivel az olvadás a kristályszerkezet hosszútávú rendjének megszűnésével jár, ezért a  $\Delta_{op} S_m$  moláris olvadási entrópia mindig pozitív érték, mert az olvadás során a rendezetlenség mértéke nő, valamint a kristályszerkezet megbontásához energiát kell befektetni ( $\Delta_{op} H_m > 0$ ). Minél egyszerűbb szerkezetű anyagról van szó, az olvadási entrópia annál kisebb. Gömbszimmetrikus atomoknál és molekuláknál az olvadási entrópia értéke az  $R$  gázállandóhoz közeli érték. Minél nagyobb és bonyolultabb a szerkezet,  $\Delta_{op} S_m$  annál nagyobb. Néhány anyag moláris olvadási entrópiáját a 8.1 táblázatban adjuk meg.

**8.1 Táblázat:** Néhány anyag moláris olvadási entrópiája  $JK^{-1}mol^{-1}$  egységben

anyag	$\Delta_{op} S_m$
<i>Li</i>	7,5
<i>Ag</i>	9,2
<i>CH<sub>4</sub></i>	10,4
<i>C<sub>4</sub>H<sub>10</sub></i>	33,0
<i>C<sub>8</sub>H<sub>18</sub></i>	96,0

A folyadék – kristályos egyensúly rendszernek az (1.1.11)-es Gibbs-féle fázistörvény alapján egy szabadsági foka van. Ez azt jelenti, hogy egykomponensű anyagok olvadáspontja csak a nyomással befolyásolható. A továbbiakban vizsgáljuk meg ennek hatását. Ha megváltozik a  $p$  külső nyomás, akkor az egyensúly csak úgy maradhat meg, ha mind a folyadék fázis, mind pedig a kristályos fázis moláris szabadentalpiája azonos mértékben változik meg.

$$dG_m^L(T_{op}, p) = V_m^L dp - S_m^L dT_{op} = V_m^S dp - S_m^S dT_{op} = dG_m^S(T_{op}, p) \quad (8.1.5)$$

Rendezzük át a fenti egyenletet:

$$(V_m^S - V_m^L) dp = (S_m^S - S_m^L) dT_{op} \quad (8.1.6)$$

A fenti egyenletből látszik, hogy a  $T_{op}(p)$  függvény változásának irányát a  $\Delta_{op} V_m = V_m^S - V_m^L$  nagyságú térfogatváltozás, valamint a  $\Delta_{op} S_m = S_m^S - S_m^L$  nagyságú entrópia változás hányadosa határozza meg.

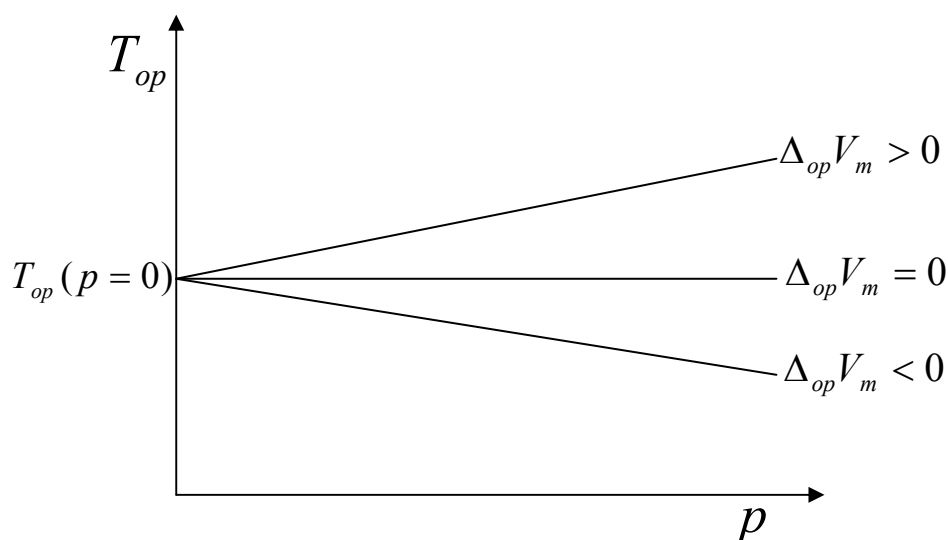
$$\frac{dT_{op}}{dp} = \frac{\Delta_{op} V_m}{\Delta_{op} S_m} \quad (8.1.7)$$

Vegyük észre, hogy a fenti összefüggés az (5.2.22)-es Clapeyron egyenlet reciproka. Mivel a folyadék és a kristályos anyag moláris térfogatának különbsége nem túl széles nyomás tartományban elhanyagolható mértékben függ a nyomástól, és ugyanez igaz az olvadási

entrópiára is (tehát hányadosuk közel állandó). Ebből következik, hogy **az olvadáspont lineáris függvény szerint változik a nyomással**.

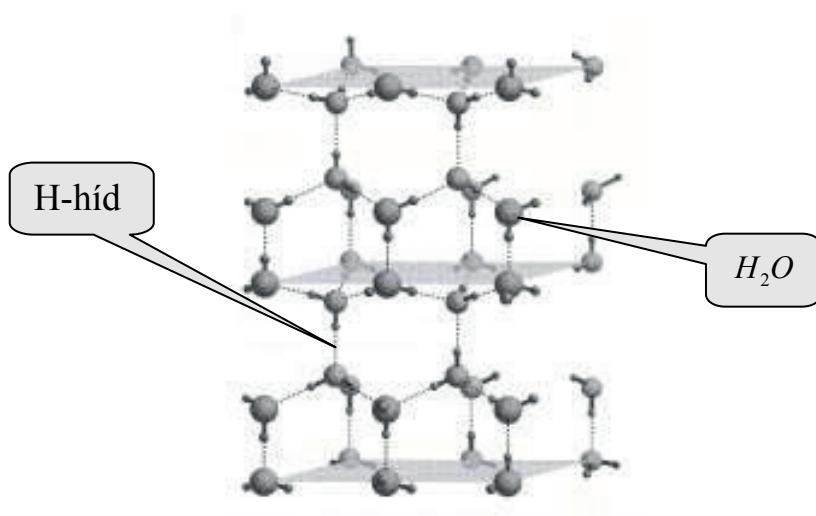
$$T_{op}(p) = \frac{\Delta_{op} V_m}{\Delta_{op} S_m} \cdot p + T_{op}(p=0) \quad (8.1.8)$$

A moláris térfogatok különbségétől függ az, hogy az olvadáspont növekszik vagy csökken a nyomás növelésével, ahogy azt az 8.1.2 ábra mutatja.



**8.1.2 ábra:** Az olvadáspont függése a nyomástól

A legtöbb anyag moláris térfogata a kristályos fázisban kisebb, mint az olvadékban, azaz  $\Delta_{op} V_m > 0$ . Ezek olvadáspontja a nyomás növekedésével növekszik. Van azonban néhány kivétel ez alól az általános szabály alól.



**8.1.3 ábra:** A jégkristály szerkezetének vázlatos képe.

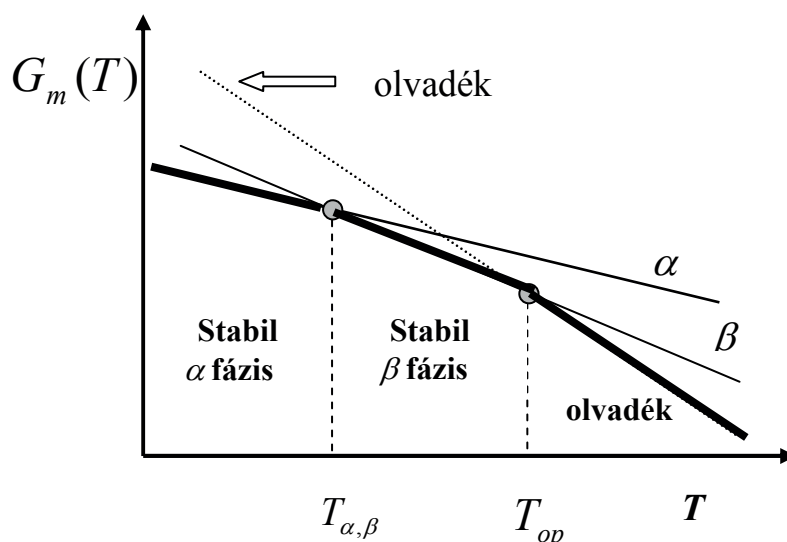
Ilyen kivétel a jég. A jég könnyebb a víznél ( $\Delta_{op}V_m < 0$ ), azaz egyre könnyebben olvad a nyomás növekedésével. A víz ezen anomális tulajdonságának igen jelentős szerepe van életünkben. Képzeljük el, mi történne, ha a víz a többi anyaghoz hasonlóan viselkedne. Először is a jég lesüllyedne a vízben. A tengerek és tavak fenéig befagynának. Sok folyó a hegycsúcsok gleccsereiből ered, mert a nagytömegű hó hatására az alsóbb jégrétegek megolvadnak. Ha víz "normális" anyagként viselkedne, nem lennének hegyi patakok, és nem alakulhatott volna ki az élet.

A víz e rendellenessége a jég kristályszerkezetével függ össze. A jégkristályban a vízmolekulák nagyon laza szerkezetet alakítanak ki. Ezt mutatja a 8.1.3 ábra. Olvadáskor a jégkristály üreges csatornái kissé kitágulván vízmolekulákat foglalhatnak magukba. Ilyen változásnál a moláris térfogat természetesen csökken és így  $\Delta_{op}V_m < 0$ . Mivel  $\Delta_{op}S_m > 0$ , ezért a (8.1.7)-es egyenletből következik, hogy  $dp/dT_{op} < 0$ . A víz 8.1.7 ábrán látható fázisdiagramjának OC szakasz ezt a változást mutatja. Ennek a következménye az, hogy az olvadáspontonál néhány fokkal alacsonyabb hőmérsékleten a nyomás növelésével átmegyünk a szilárd fázisból a folyadék fázisba.

### 8.1.1 Polimorf módosulatok

A szilárd anyagoknál számos példa van arra, hogy egy anyag többféle kristályszerkezettel rendelkezhet. Ezt a jelenséget **polimorfíának** nevezzük. A polimorfia fogalma minden olyan kristályrácsban előforduló különbözőséget felölel, amely egyazon kémiai összetételhez (elemhez, vegyülethez) tartozik. Pl. a kén két polimorf módosulata a rombos és a monoklin kristályszerkezet, a szén polimorf módosulatai a gyémánt, grafit és a fullerének.

Az **allotrópia** az elemek többféle előfordulási formáját jelenti, amelyek már nemcsak szilárd állapotúak lehetnek és nem kell azonos kémiai összetételűnek lenni. Például  $O_2$ ,  $O_3$  vagy  $S_2$  és  $S_8$ . Az allotrópia legismertebb példája a szürke és a fehér ón. Ha a különbség csak a kristályszerkezetre korlátozódik, akkor az a polimorfia tárgykörébe tartozik. A polimorf módosulatok jellemzője, hogy az egyes kristályszerkezetek csak bizonyos hőmérséklet-intervallumban létezhetnek. A hőmérséklet megváltoztatása a kristályszerkezet átalakulását idézi elő. Adott hőmérsékleten az a stabilis (egyensúlyi) kristályszerkezet, amelyhez a legkisebb moláris szabadentalpia tartozik. Kalorikus adatokból meghatározható a moláris szabadentalpia függése a hőmérséklettől. Ennek két leggyakrabban előforduló típusát mutatjuk be a 8.1.4 és a 8.1.5 ábrán. Mindkét esetben olyan anyagot vizsgálunk, amelynek kétfajta kristályszerkezete lehetséges. Jelöljük ezeket  $\alpha$ , illetve  $\beta$  jelekkel. Ahogy azt az 1.4.4 fejezetben láttuk, a szabadentalpia a hőmérséklet növelésével csökken. A csökkenés mértékét közvetlenül az entrópia, áttételesen pedig a hőkapacitás értéke határozza meg. Minél nagyobb a hőkapacitás, annál nagyobb az entrópia, és annál jelentősebb a szabadentalpia csökkenése. A következő ábrán az olvadék, valamint az  $\alpha$  és  $\beta$  jelű fázisok szabadentalpiái láthatók a hőmérséklet függvényében.

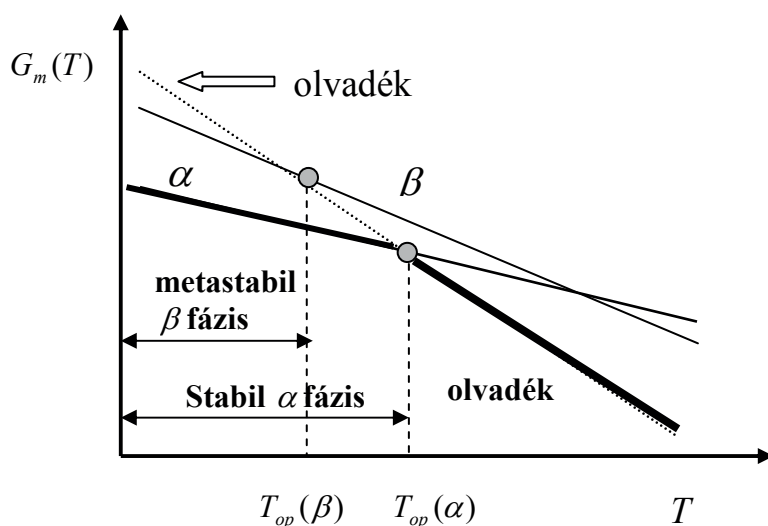


**8.1.4 ábra:** A moláris szabadentalpia függése a hőmérséklettől enantiotróp módosulatoknál

Az ábráról leolvasható, hogy  $T < T_{\alpha,\beta}$  hőmérsékletnél az  $\alpha$  jelű kristályos fázishoz tartozik a legkisebb szabadentalpia, ezért ez a stabil (egyensúlyi) módosulat. A hőmérséklet növelésével eljutunk a  $T_{\alpha,\beta} < T < T_{op}$  tartományba, ahol  $\beta$  jelű

kristálmódosulat lesz a stabilabb. Ez a fázis a  $T_{op}$  hőmérsékleten olvad meg. A polimorfának ezt a fajtáját, amelynél mindegyik fázis egy meghatározott hőmérséklet-tartományban létezhet egyensúlyi körülmények között (nem metastabil állapotban) **enantiotrópiának** nevezzük. Az enantiotróp módosulatok könnyen átalakulnak egymásba. Ennek tipikus példája a kén, amelynek alacsonyabb hőmérsékleten a rombos szerkezetű kén a stabil formája, és amely 95,5°C felett monoklin szerkezetűvé alakítható át. 114,5 °C-on a kén megolvad.

A polimorfia másik fajtáját a **monotróp** anyagok mutatják. Ezekre az anyagokra jellemző, hogy legalább kétféle kristályszerkezettel rendelkeznek, de ezek közül az olvadáspontnál kisebb hőmérséklet-tartományban csak az egyik stabil. A másik kristály módosulat azonban metastabil formában, ebben a tartományban is létezhet. A monotróp módosulatok átalakulása egymásba már nagyobb szerkezeti átrendeződéssel jár, melynek jelentős energiatartalma van. A monotrópia termodinamikai feltételeit az alábbi ábra mutatja.



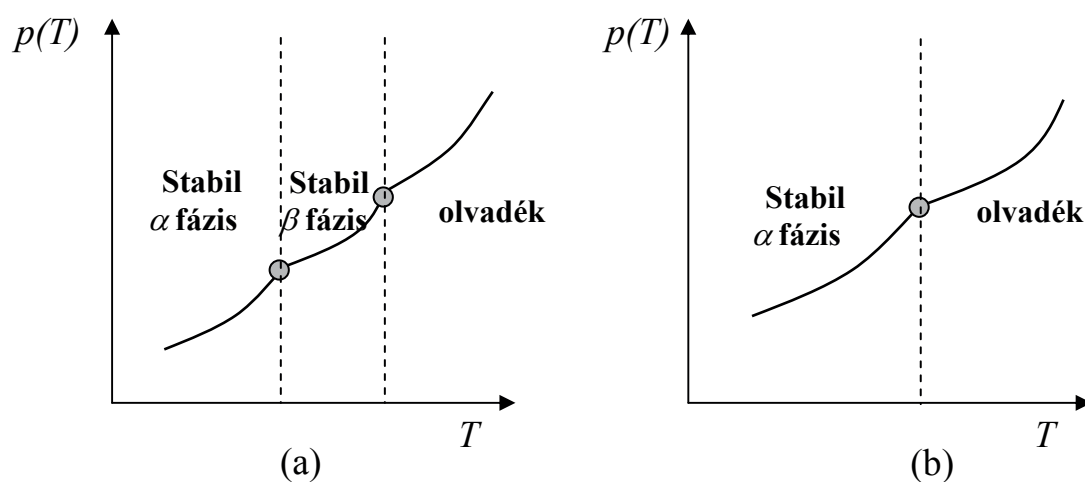
**8.1.5 ábra:** A moláris szabadentalpia függése a hőmérséklettől monotróp módosulatoknál

Ezen látható, hogy  $T < T_{op}$  hőmérsékleten az  $\alpha$  jelű fázisnak kisebb a moláris szabadentalpiája, tehát ez a termodinamikailag stabil fázis. Az olvadék hirtelen hűtésével létrehozható a nagyobb szabadentalpiájú, ezért metastabilis  $\beta$  jelű fázis is. A moláris szabadentalpiákban mutatkozó különbség alapján azt várjuk, hogy a  $\beta$  jelű magasabb szabadentalpiájú szerkezet átalakul alacsonyabb szabadentalpiájú  $\alpha$  módosulattá. Ez az átalakulás azonban közönséges hőmérsékleteken olyan lassan játszódik le, hogy szinte észrevehetetlen.

A foszfor és a szén kristály módosulataira jellemző a monotrópia. A fehér foszfor és a gyémánt jelentik a metastabilis szerkezeteket, amelyek azonban szobahőmérsékleten gyakorlatilag változatlanok. Mivel a moláris szabadentalpia egyértelmű kapcsolatban áll a gőznyomással, ezért a polimorfia megjelenése a gőznyomás hőmérséklettől való függésén is tanulmányozható.

A 8.1.6 ábrán látható az enantiotróp és monotróp anyagok gőznyomásának hőmérséklettől való függése. A folytonos vonal a stabil fázisok gőznyomását jelöli. Az enantiotróp anyagoknál a hőmérséklet beállításával bármelyik fázis egyszerűen

előállítható. Mivel a monotróp módosulatoknál csak az  $\alpha$  jelű fázis a stabilis, a  $\beta$  jelű fázis metastabilis, így ez a fázis nem állítható elő a hőmérséklet növelésével az  $\alpha$  jelű fázisból, csak az olvadék hirtelen lehűtésével.



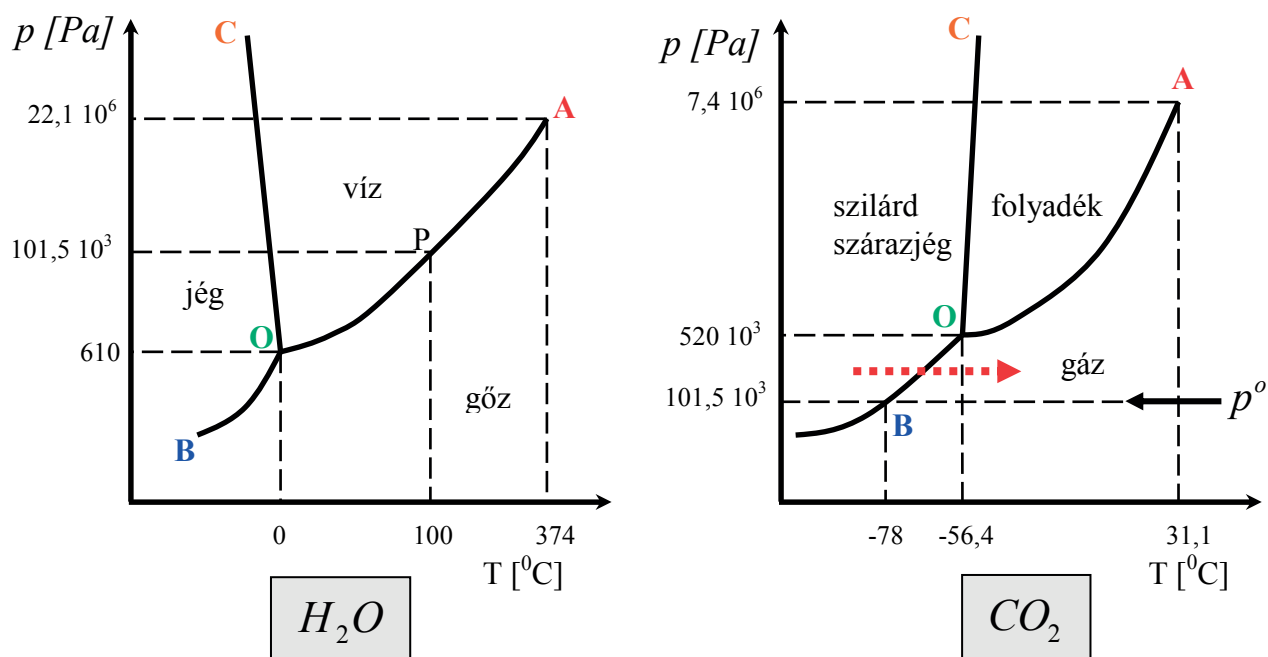
**8.1.6 ábra:** A gőznyomás függése a hőmérséklettől enantiotróp (a) és monotróp (b) módosulatoknál

## 8.1.2 A szublimáció

A fázisdiagram segítségével tájékozódhatunk adott állapothatározókkal jellemzett anyaghalmaz (fázis) állapotáról. Erről leolvashatjuk, hogy a hőmérséklet vagy a nyomás változtatása milyen folyamatot indíthat el. A 8.1.7 ábrán mutatjuk be a víz és a szén-dioxid, fázisdiagramját. Ha ezeket összehasonlítjuk, akkor legalább két lényeges különbséget látunk.

Az egyik, hogy a szilárd fázist a folyadék fázistól elválasztó fázishatár meredeksége ellentétes előjelű. Víz esetében – az előző fejezetben tárgyalt szerkezeti okok miatt - az OC görbe irántangense negatív, míg a szén-dioxidnál ez pozitív. Ezen eltérésből következik, hogy izoterm körülmények között a nyomás növelésével a jég vízzé alakítható. Mivel a nagyobb nyomáson a kisebb moláris térfogat a kedvezőbb, a víz sűrűsége nagyobb, mint a jégé, és a jégtáblák a víz felszínén úsznak. A  $\text{CO}_2$ -nél más a helyzet. Az OC görbe pozitív meredekségéből következik, hogy izoterm körülmények között a nyomást növelve a cseppfolyós  $\text{CO}_2$  szilárd fázisúvá (száraz jéggé) alakul. A folyékony  $\text{CO}_2$  sűrűsége kisebb, mint a szilárd szén-dioxidé. A  $\text{CO}_2$  tóban a szárazjég táblák lesüllyednének.

A másik lényeges különbség a hármaspont helyzetében van. A víznél a hármaspont a standard nyomás alatt van, míg a  $\text{CO}_2$  hármaspontja a standard nyomás felett helyezkedik el. A szárazjég gőznyomása már  $-78^\circ\text{C}$ -on eléri az atmoszférikus nyomást.  $-78^\circ\text{C}$ , ill. 0,52 MPa alatt a szárazjég úgy alakul át gáz fázisúvá, hogy közben kimarad a folyadék állapot.



**8.1.7 ábra:** A víz és a szén-dioxid fázisdiagramja. Az ábrán a szaggatott nyíl a szublimációt mutatja.

Az atmoszférikus nyomáson történő szilárd  $\rightarrow$  gáz fázisátmenetet **szublimációnak** nevezzük. Azok az anyagok szublimálnak légköri nyomáson, amelyekre jellemző, hogy a hármaspontjukhoz tartozó nyomás értéke nagyobb, mint az atmoszférikus nyomás.



### 8.1.3 Folyadék - szilárd egyensúlyok

Folyadék - szilárd egyensúlyok alatt két-, vagy többkomponensű rendszerek (oldatok és olvadékok) fázisegyensúlyainak vizsgálatát értjük. Ezek tanulmányozása egyrészt a fagyáspontnak és az olvadáspontnak az összetétellel történő változása miatt fontos, másrészt a fázisdiagram a különböző összetételű és tulajdonságú szilárd anyagok elkülönítésére szolgál.

Attól függően, hogy az oldat vagy olvadék hűtése során kiváló szilárd komponensek egymásban való kölcsönös oldhatósága milyen, négy alapesetet különböztethetünk meg. A komponensek a szilárd fázisban

- egyáltalán nem elegyednek egymással,
- korlátlanul elegyednek egymással,
- részlegesen elegyedik egymással,
- vegyületet alkotnak egymással, de elegykristályt nem.

Szilárd halmazállapotú anyagok is képezhetnek egymással homogén elegyeket (szilárd oldatokat). Ezek olyan **elegykristályok**, amelyeknek rácspontjaiban felváltva vagy véletlenszerű eloszlásban foglalnak helyet a komponensek atomjai, molekulái vagy ionjai.

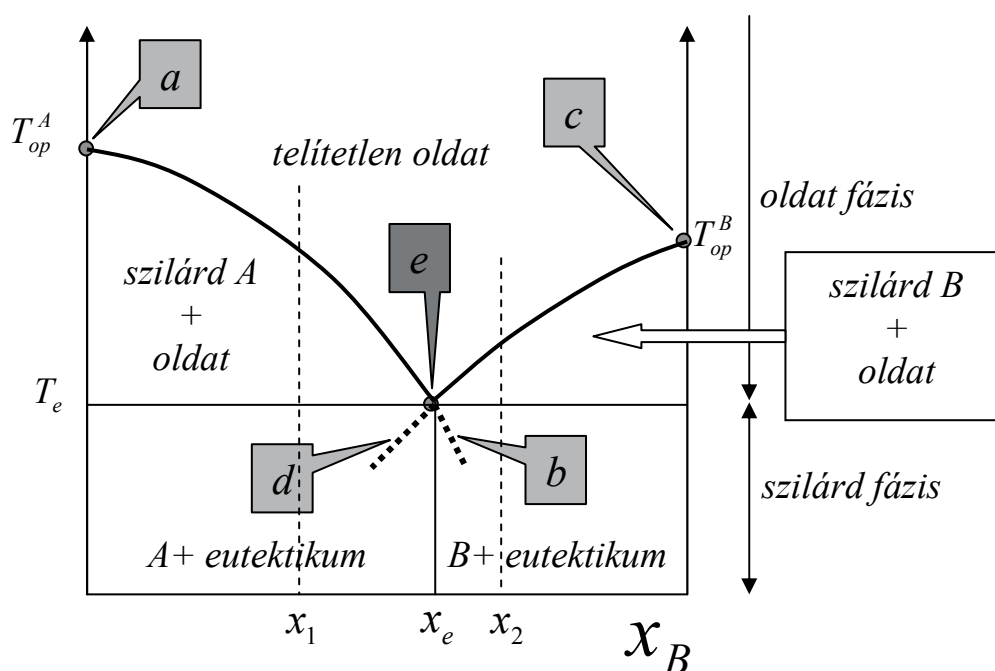
A fázisdiagram megszerkesztéséhez, valamint a levonható következtetésekhez jelentős segítséget ad az 1.1.3 fejezetben ismertetett Gibbs-féle fázistörvény. Oldatoknál és szilárd anyagoknál a nyomás - az extrém nagy nyomásoktól eltekintve - nem okoz jelentős változást. Az (1.1.11)-es fázistörvényt ennek megfelelően módosíthatjuk és a nyomást, mint befolyásoló tényezőt elhagyhatjuk:

$$F + SZ = K + 1 \quad (8.1.9)$$

A továbbiakban egyenként tárgyaljuk a négyféle esetet.

### 8.1.3.1 A két komponens a szilárd fázisban nem elegyedik egymással

Vizsgáljunk egy olyan rendszert, amely  $A$  és  $B$  jelű komponensekből áll. Ez a két komponens a folyadék<sup>1</sup> (oldat vagy olvadék) fázisban korlátlanul elegyedik egymással, de a szilárd állapotban egyáltalán nem. Jelölje  $T_{op}^A$  és  $T_{op}^B$  a két tiszta komponens fagyáspontját. Mivel az elegyedés a fagyáspontcsökkenéssel jár, ezért az  $A$  komponensben dús oldat  $T_{op}^A$ -nál alacsonyabb hőmérsékleten, míg a  $B$  komponensben dús oldat  $T_{op}^B$ -nél alacsonyabb hőmérsékleten fagy meg. Ezt mutatja a 8.1.8 ábrán az  $a$  és  $b$ , valamint a  $c$  és  $d$  pontokat összekötő két likvidusz vonal, amely elválasztja az oldat fázist a szilárd fázistól.



**8.1.8 ábra:** Szilárd fázisban nem, de az oldat fázisban teljes mértékben elegyedő komponensek fázisdiagramja

Induljunk ki egy  $x_B \sim 0,1$  koncentrációjú, az  $A$ -jelű komponensben gazdag elegyből. Ha ezt lehűtjük, akkor kezdetben tiszta  $A$  anyag válik ki és az oldat töményedik. Ennek következtében a fagyáspont az  $a$ - $b$  vonal mentén változik. Ha  $B$ -jelű komponensben dús olvadékot nézünk, akkor a fagyáspontcsökkenés a  $c$ - $d$  vonal mentén történik meg. Mivel a fázisdiagram a szilárd és az olvadék fázis egyensúlyi pontjait adja meg, ezért egyaránt tekinthetjük a likvidusz görbéket **fagyáspont- vagy oldhatósági görbéknek**<sup>2</sup>.

A két likvidusz görbe metszéspontjánál, az  $e$  pontban, együtt válik ki a tiszta  $A$  és  $B$  komponens. Ezt a pontot **eutektikus pontnak** (könnyen olvadó pontnak) nevezzük, a hozzá tartozó  $T_e$  hőmérsékletet **eutektikus hőmérsékletnek**, a megszilárdult anyagot pedig **eutektikumnak**.  $T_e$  az a legalacsonyabb hőmérséklet, amelyenél folyékony és szilárd fázis még egyensúlyban lehet egymással. Az eutektikus pontban a két tiszta szilárd anyag

<sup>1</sup> A továbbiakban az oldat szót használjuk, ami helyett néhány esetben az olvadék szó helyesebb lenne.

<sup>2</sup> A fagyáspont-görbe egyenletét a 8.1.3.5 fejezetben vezetjük le.

kristályainak keveréke keletkezik. A komponensek kristályai rendszerint igen aprók, sokkal kisebbek, mint az eleinte egyedül kiváló anyagok kristályai.

A módosított fázistörvény alapján megállapíthatjuk, hogy az eutektikus pontban a szabadsági fokok száma zérus. A kétkomponensű rendszerben ugyanis három fázis van egyensúlyban: a szilárd  $A$  + oldat, a szilárd  $B$  + oldat és a telített oldat.

A 8.1.8 ábrán látható fázisdiagram a sóoldatok jellemző fázisdiagramja. Ilyen jellegű fázisdiagramja van például a  $\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  és az  $\text{AgNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  rendszereknek

A sóból és vízből álló rendszernél az abszcisszára tüntessük fel a víz koncentrációját, az ordinátára pedig a rendszer fagyáspontját. Ekkor  $A$  jelenti a sót,  $B$  pedig a vizet. Ha a vízhez sót adunk, akkor a fagyáspont csökken. Híg oldatok esetén az oldatból tiszta jég válik ki. Ha az  $x_2$  koncentrációjú oldatot lehűtjük, ahogy elérjük a szaggatott vonal mentén a  $c-d$  vonallal jelölt likvidusz görbét, megindul a fagyás, az oldatból jég válik ki. Eközben az oldat töményedik, így az összetétel balra tolódik el és a fagyáspontja pedig a  $c-d$  vonal mentén csökken. A töményedés addig tart, amíg az oldat telítetté nem válik. Az  $e$  eutektikus pont jelzi a telítési koncentrációt, amelyen túl (balra) az oldat már nem töményedhet. További hűtés hatására az oldatból a jég mellett, most már sókristályok is kiválnak. A kifagyott fázis összetétele megegyezik a telített oldat összetételével. Mivel a fagyás során most már a koncentráció nem változik, ezért a fagyáspont sem csökken tovább. Állandó marad mindaddig, amíg az egész oldat meg nem fagy.

Ha tiszta sóból indulunk ki, akkor víz hatására annak olvadáspontja csökken. Az  $a-b$  görbe a só olvadási görbéje. E vonal mentén itt is két fázis, a só és a telített oldat van egymással egyensúlyban. Ha az  $x_1$  összetételű oldatból indulunk ki, akkor az  $a-b$  vonal elérésekor megindul a fagyás, de most már nem a víz, hanem a só kristályosodik ki. Ennek következtében az oldat sóra nézve hígul, vízre nézve meg töményedik. Fagyáspontja tovább csökken az  $e$  eutektikus pontig. Ennél a további fagyás már állandó hőmérsékleten megy végbe.

Ha olyan oldatból indulunk ki, amelyiknek az összetétele megegyezik az  $x_e$  eutektikus összetétellel, akkor ez a  $T_e$  eutektikus hőmérsékleten kezd csak megfagyni. A fagyás, ellentétben az eddig felsorolt esetekkel, állandó hőmérsékleten történik meg.

Az eutektikus pont gyakorlati jelentőségét az adja, hogy az eutektikumokkal igen alacsony olvadáspontú, (vagy fagyáspontú) rendszerek állíthatók elő. Például a jég sózásával ( $\text{NaCl}$ ) igen alacsony hőmérséklet,  $T_e \approx -19^\circ\text{C}$  állítható elő. A jégre szórt só a jég felületén megolvadt vízrétegben feloldódik. Az eredetileg  $0^\circ\text{C}$ -os jég nem lehet egyensúlyban a tömény sóoldattal. A jég olvadásnak indul, az ehhez szükséges olvadáshőt a környezetéből vonja el, így azt tovább hűti. (A 8.1.8 ábrán a  $c$  pontból megyünk a  $d$  irányába.) Ez a folyamat addig tart, amíg a rendszer hőmérséklete el nem éri az eutektikus hőmérsékletet. A 8.2 táblázatban néhány só – víz elegy eutektikus hőmérsékletét és összetételét adjuk meg.

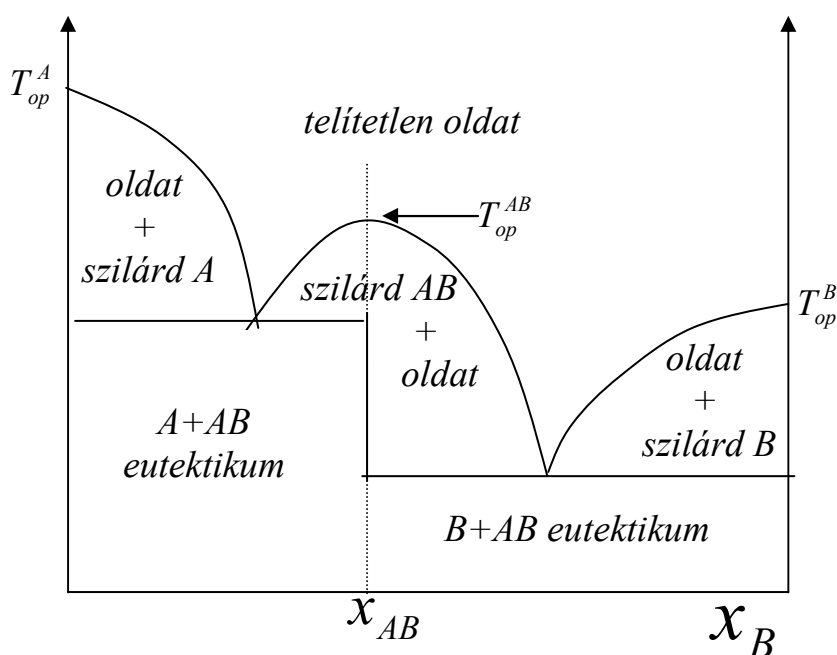
**8.2 Táblázat:** Só – víz rendszerek eutektikus hőmérséklete  $^\circ\text{C}$ -ban és összetétele. A koncentráció vízmentes só/100 g víz egységben értendő.

Só	eutektikus hőmérséklet	eutektikus összetétel
$\text{NaCl}$	-19	62,2
$\text{ZnCl}_2$	-55	42,5
$\text{CaCl}_2$	-33,6	26
$\text{KNO}_3$	-62	104

### 8.1.3.2 A komponensek vegyületet alkotnak egymással, de elegykristályt nem

A fázisdiagram segítségével eldönthetjük azt, hogy a komponensek képezhetnek-e egymással vegyületet. Ha sem az oldatban, sem pedig a szilárd fázisban nincs kémiai átalakulás, akkor a fázisdiagram olyan, mint amit a 8.1.8 ábra mutat. Ha a két komponens a szilárd fázisban vegyületet képez, akkor a képződő új vegyület harmadik komponensként megjelenik a fázisdiagramon.

Vizsgáljunk most is egy olyan rendszert, amely  $A$  és  $B$  jelű komponensekből áll. Ez a két komponens a folyadék (oldat) fázisban kémiai reakció nélkül, korlátlanul elegyedik egymással. A szilárd fázisban azonban  $AB$ -vel jelölt vegyületet alkotnak. Jelölje  $T_{op}^A$  és  $T_{op}^B$  a két tiszta komponens fagyáspontját, valamint  $T_{op}^{AB}$  a szilárd fázisban keletkező vegyület olvadáspontját. Tételezzük fel, hogy az  $AB$  vegyületet a kémiai összetételének megfelelő arányban elegyített  $A$  és  $B$  komponensek oldatából állítjuk elő. Jelöljük ezt a móltörtet  $x_{AB}$ -vel. Az oldatot hűtsük le  $T_{op}^{AB}$  hőmérséklet alá. Mivel a fagyás együtt jár a vegyületképződéssel, az  $x_{AB}$  összetételnél a szilárd fázisban csak az  $AB$  vegyület képződik, nem marad tiszta  $A$ , vagy  $B$  komponens a szilárd fázisban. Ha az oldatfázis összetétele eltér az  $x_{AB}$  sztöchiometriai összetételtől, akkor mindig marad a szilárd fázisban tiszta  $A$ , vagy  $B$  komponens.  $x_B < x_{AB}$  esetben a szilárd fázisban az  $AB$  vegyület mellett marad tiszta  $A$ , az  $x_B > x_{AB}$  esetben pedig  $B$  komponens feleslege miatt csökken a fagyáspontot.

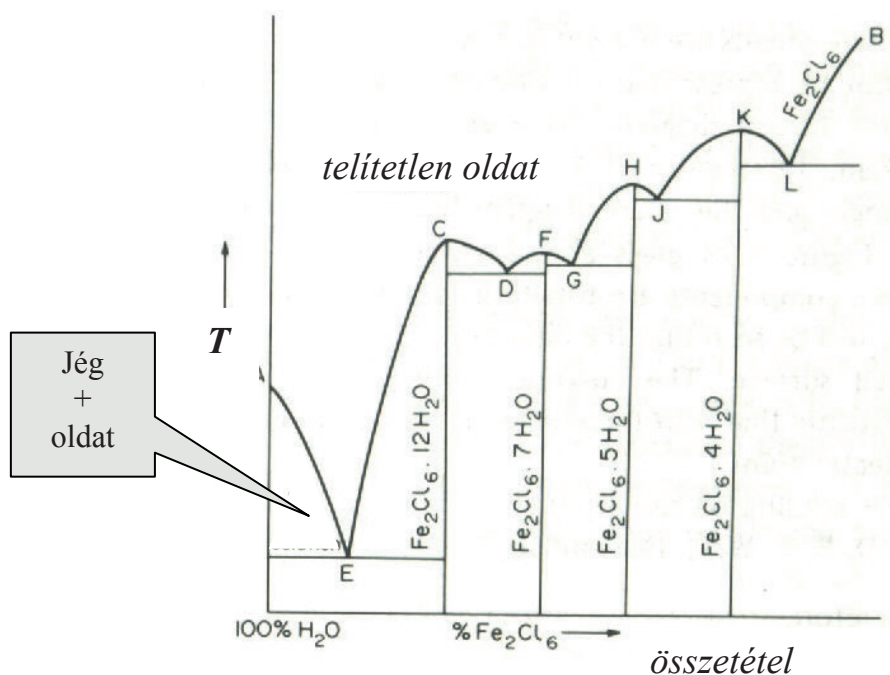


**8.1.9 ábra:** A szilárd fázisban vegyületet képező binér rendszer fázisdiagramja.

Az  $AB$  vegyület fagyáspontja tehát csökken, ha akár az  $A$ , vagy akár a  $B$  komponens mennyiségét növeljük. Ebben az esetben a fázisdiagram a 8.1.8 ábrán látható vegyületképződés nélküli típus megkettőződéséből áll. **A képződő új vegyületnek, harmadik komponensként, lokális maximuma jelenik meg a fázisdiagramon.** A két

eutektikus hőmérséklet fölött van a tiszta  $AB$  vegyület olvadáspontja, ahogy azt a 8.1.9 ábra mutatja. Ilyen típusú fázisdiagramja van a fenol - anilin rendszernek.

Általában a fázisdiagramnak annyi maximuma van, ahány vegyületet alkot a két komponens egymással. A maximumok helyéből leolvasható a vegyületek összetétele. Két komponens közti vegyületképzés nagy gyakorisággal kristályhidrátoknál fordul elő. Ezekben a só és a víz sztöchiometriai arány szerint képez vegyületeket. A kristályhidrátok fázisdiagramjából megállapíthatjuk, hogy milyen összetételű vegyületek keletkeznek, ha növeljük, vagy csökkentjük a víz mennyiségét. Példaként a vas(III)-klorid ( $FeCl_3$ ) – víz rendszer fázisdiagramját a 8.1.10 ábrán mutatjuk be.

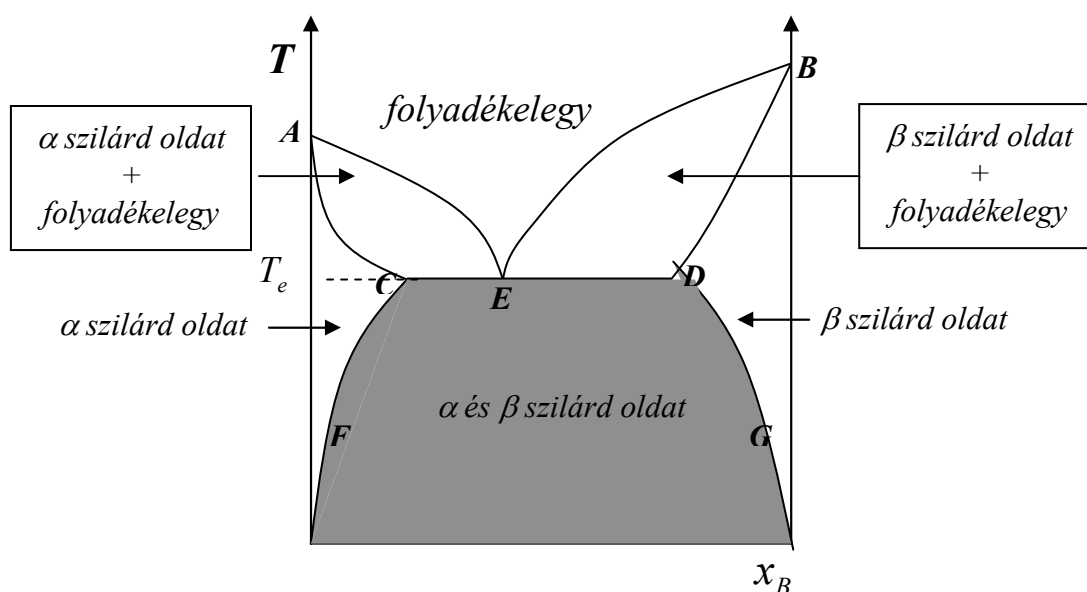


8.1.10 ábra: A  $FeCl_3$  -  $H_2O$  kristályhidrát rendszer fázisdiagramja [12]

Az ábrán a vas-klorid képlete azért szerepel megkettőzve, hogy a hidratokat törtszám nélkül lehessen kifejezni. Az olvadáspontnak a víz és a vas-klorid olvadáspontján kívül négy maximuma van, amelyeket eutektikus pontok választanak el egymástól. A fázisdiagram alapján felírható a vas-klorid-hidrát képződésének pontos sztöchiometriai egyenlete.

#### 8.1.3.4 A komponensek a szilárd fázisban részlegesen elegyednek egymással

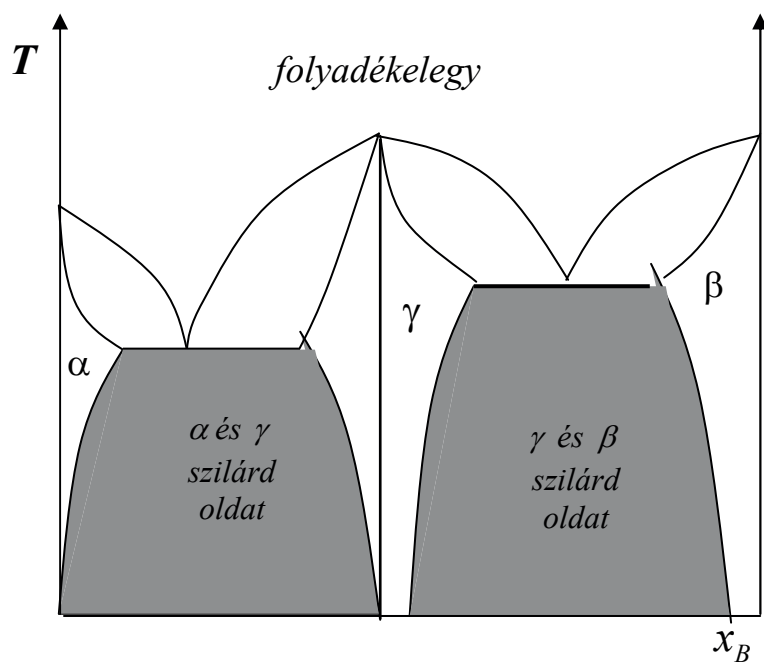
Ha az elegyíteni kívánt komponensek molekuláinak mérete és kölcsönhatása jelentősen különbözik, akkor mind az olvadékban, mind pedig a kristályos fázisban a komponensek kölcsönös oldhatósága korlátozott. Az is gyakori, hogy a komponensek csökkentik egymás olvadáspontját. Az ilyen típusú rendszerek fázisdiagramját a 8.1.13 ábra mutatja. Ez a fázisdiagram két másik fázisdiagram kombinációja: az előző fejezetben tárgyalt, a szilárd fázisban korlátlanul elegyedő minimum típusú fázisdiagramnak és a 8.1.8-as, a szilárd fázisban egyáltalán nem elegyedő rendszerek fázisdiagramjának a kombinációja.



### 8.1.13 ábra: Részlegesen elegyedő komponensek fázisdiagramja

A fázisdiagramon az  $AEB$  pontokat összekötő vonalak jelentik a likvidusz, míg az  $ACEDB$  pontokat összekötő vonalak a szolidusz görbét. Az  $FC$  pontok közti vonal jelöli a szilárd fázisban a  $B$  jelű komponens maximális oldhatóságát  $A$ -ban, míg a  $GD$  vonal, pedig ennek fordítottját, azaz  $A$  telítési koncentrációját jelöli. Két elkülönülő elegykristály fázist a görög  $\alpha$  és  $\beta$  betűkkel jelöljük. Az  $E$  pont az eutektikus pontot jelöli. A 8.1.13 ábrán látható fázisdiagramja van például az ón – ólom ötvözeteknek.

Ha két komponens a szilárd fázisban vegyületet képez egymással, akkor a 8.1.3.1 fejezetben tárgyalt okok miatt, a képződő vegyület harmadik komponensként lokális maximumot hoz létre a fázisdiagramon. Ha sem az eredeti komponensek, sem pedig a képződő vegyület nem elegyednek a szilárd fázisban, akkor a fázisdiagram a 8.1.13-as diagramnak a megkétszerezéséből jön létre. Ezt mutatja a 8.1.14 ábra, ahol  $\gamma$  jelöli a keletkező vegyületet. Kétkomponensű anyagok fázisdiagramjának a legegyszerűbb eseteit mutattuk be. Számos esetben ezeknél jóval bonyolultabb és összetettebb fázisdiagrammal találkozhatunk.

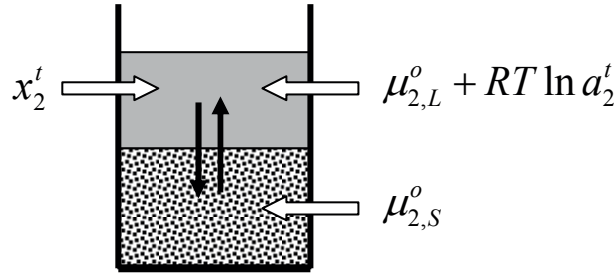


**8.1.14 ábra:** Részlegesen elegyedő és a szilárd fázisban vegyületet képező komponensek fázisdiagramja

### 8.1.3.5 Az oldhatóság függése a hőmérséklettől és a nyomástól

A 6.1.3 fejezetben bemutattuk az elegyedési szabadentalpia függvények típusait. Az eddigiek során vizsgáltuk a korlátlan elegyedés és a szételegyedés feltételeit. Most a részleges elegyedéssel foglalkozunk. Az ehhez tartozó szabadentalpia – összetétel függvényt a 6.1.3 C ábra mutatja. Ezen jól látható, hogy egy adott összetételnél az elegyedési szabadentalpia függvény előjelet vált. Azt az  $x_2^t$  koncentrációt, amelynél megtörténik az előjel váltás  $\Delta_e G_m(x_2^t) = 0$ , telítési koncentrációnak nevezzük. Ez a telített oldat koncentrációja móltörttel kifejezve. Homogén oldat csak az  $x_2 \leq x_2^t$  koncentráció tartományban létezik. Mivel az elegyedési szabadentalpia függ a hőmérséklettől, ebből következik, hogy a tengelymetszethez tartozó koncentráció, az oldhatóság is hőmérsékletfüggő  $x_2^t(T)$ . Ezt a tapasztalatból is jól ismerjük. Az esetek nagy többségében az oldhatóság a hőmérséklet növelésével növekszik. A továbbiakban vizsgáljuk meg, hogy milyen tényezők határozzák meg az oldhatóságot. Mivel a 6.1.3 C ábrán látható elegyedési szabadentalpia függvény nem lehet az ideális oldat szabadentalpia-függvénye, amelyet a 6.1.3.A ábra mutat, ezért a továbbiakban a termodinamikai leíráshoz az oldhatóságot a telített oldat hőmérséklettől függő  $a_2^t(T)$  aktivitásával jellemezzük. Az alábbi megfontolások arra az esetre vonatkoznak, amikor szilárd fázisban a komponensek nem elegyednek egymással.

Induljunk ki az egyensúly feltételéből. A telített oldatban a szilárd anyag van egyensúlyban az oldatban lévő komponensével.



**8.1.15 ábra:** Az oldhatósági egyensúly

Jelöljük a szilárd anyag moláris szabadentalpiáját (kémiai potenciálját)  $\mu_{2,S}^o$ -al. Ugyanezen anyag oldatbeli standard kémiai potenciálja legyen  $\mu_{2,L}^o$ . A két standard kémiai potenciál különbözik, mivel a fázisállapotok különböznek. Az oldódás során a solvatációnak (hidratációnak) kell kiszakítani az anyagot a kristályrácsból. Ehhez rácsenergiát kell befektetni. Az egyensúly  $\Delta_e G_m(a_2^t) = 0$  termodinamikai feltételét a kémiai potenciálokkal is megfogalmazhatjuk:

$$\mu_{2,S}^o = \mu_{2,L}^o + RT \ln a_2^t \quad (8.1.10)$$

ahol  $a_2^t$  telített oldat racionális aktivitása (lásd 6.4 fejezet). Fejezzük ki a az aktivitás logaritmusának hőmérséklet szerinti differenciálhányadosát.

$$\left( \frac{\partial \ln a_2^t}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_{2,S}^o - \mu_{2,L}^o}{RT} \right) \quad (8.1.11)$$



A (6.4.14)-es egyenlet alapján vegyük figyelembe, hogy

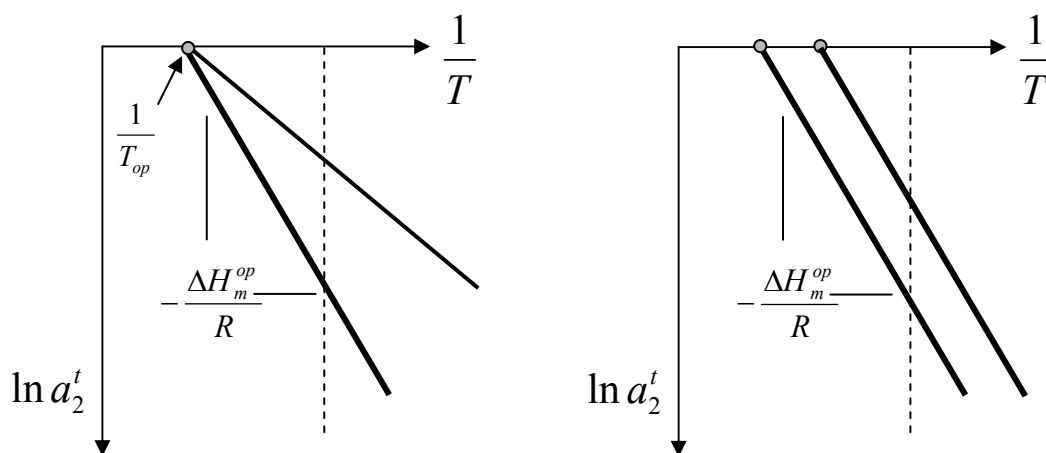
$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_1}{T} \right) = -\frac{H_1}{T^2} \quad (8.1.12)$$

Ebből következik, hogy a telített oldat aktivitásának hőmérsékletfüggése:

$$\left( \frac{\partial \ln a_2^t}{\partial T} \right)_p = -\frac{H_{2,S}^o - H_{2,L}^o}{RT^2} = \frac{\Delta H_m^{op}}{RT^2} \quad (8.1.13)$$

A fenti egyenletben  $\Delta H_m^{op}$  értelmezése attól függ, hogyan definiáljuk az aktivitásokat, és ennek megfelelően a standard állapotokat. Ha racionális aktivitást választunk, akkor  $\Delta H_m^{op}$  a kettes komponens olvadáshője (mélyhűtött folyadék moláris entalpiája mínusz a szilárd anyag moláris entalpiája  $T$  hőmérsékleten). Ha viszont az aktivitásokat úgy definiáljuk, hogy az aktivitási koefficiens végtelen híg oldatban legyen egységnyi, akkor  $\Delta H_m^{op}$  a kettes komponens differenciális oldáshője. Ez a moláris olvadáshőnek és a moláris szolvatációshőnek az összege. Az olvadáshő mindig pozitív, míg a szolvatációs hő és így az oldáshő lehet negatív is.

A (8.1.13)-as egyenletből kiolvashatjuk, ha a differenciális oldáshő pozitív  $\Delta H_m^{op} > 0$ , vagyis oldáskor a rendszer a környezetből hőt vesz fel (az oldat lehül), akkor az oldhatóság nő a hőmérséklet emelésével. A növekedés mértéke annál nagyobb, minél nagyobb az oldáshő. Ha oldódáskor hő szabadul fel  $\Delta H_m^{op} < 0$ , akkor az oldhatóság csökken a hőmérséklet emelésével. A legtöbb anyag oldékonysága növekszik a hőmérséklettel, de vannak olyanok is, amelyeké csökken. Ilyen oldatot képez például a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  vízzel.



**8.1.16 ábra:** A telített oldat aktivitásának függése a hőmérséklettől két különböző esetben. A szaggatott vonal - az összehasonlítás kedvéért - rögzített hőmérsékletet jelöl. A bal oldali ábrán azonos a szilárd anyag olvadáspontja, de különböző a moláris olvadáshő, míg a jobb oldali ábra két azonos moláris olvadáshő de különböző olvadáspont.

Amennyiben feltételezzük, hogy a vizsgált hőmérséklet tartományban az  $\Delta H_m^{op}$  nem függ a hőmérséklettől és a koncentrációtól, akkor a (8.1.13)-as egyenlet könnyen integrálható.

$$\int_{a_2(T_{op})}^{a_2(T)} d \ln a_2^t \cong \frac{\Delta H_m^{op}}{R} \int_{T_{op}}^T \frac{dT}{T^2} \quad (8.1.14)$$

ahol az integrálást a  $T_{op}$  olvadási hőmérséklet és tetszőleges  $T < T_{op}$  hőmérséklet között végezzük el. A telített oldat aktivitásának hőmérséklettől való függésére kapjuk:

$$\ln a_2^t(T) = -\frac{\Delta H_m^{op}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{op}} \right) \quad (8.1.15)$$

A fenti eredmény levezetésénél figyelembe vettük azt, hogy a kettes komponens olvadáspontján a szilád fázissal egyensúlyban lévő folyadékban a komponens aktivitása egységnyi, azaz  $\ln a_2^t(T_{op}) = 0$ .

Ha az aktivitás logaritmusát a reciprok hőmérséklet függvényében ábrázoljuk, akkor olyan egyenest kapunk, amelynek a meredekségéből  $\Delta H_m^{op}$  meghatározható. Ezt mutatja a 8.1.16 ábra.

A (8.1.13)-as és a (8.1.15)-ös egyenletek alapján három lényeges következtetésre juthatunk:

- A közel azonos olvadáspontú anyagok közül annak nagyobb az oldhatósága, amelyiknek kisebb az oldáshője (lásd 8.16 ábra).
- A közel azonos olvadáshőjű anyagok közül az oldódik jobban, amelyik alacsonyabb hőmérsékleten olvad meg (lásd 8.16 ábra)..
- Az oldott anyag aktivitása a telített oldatban exponenciálisan nő a hőmérséklettel.

$$x_2^t(T) = \frac{1}{\gamma_2} \exp \left[ -\frac{\Delta H_m^{op}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{op}} \right) \right] \cong \frac{1}{\gamma_2} \exp \left[ \frac{\Delta H_m^{op}}{RT_{op}^2} (T - T_{op}) \right] \quad (8.1.16)$$

ahol  $\gamma_2$  az oldott anyag aktivitási koeficiense. A jobb oldali összefüggés levezetésénél a  $T_{op}^2 \approx TT_{op}$  közelítést alkalmaztuk.

A továbbiakban vizsgáljuk meg állandó hőmérsékleten a nyomás hatását. Fejezzük ki az aktivitás logaritmusának nyomás szerinti differenciálhányadosát.

$$\left( \frac{\partial \ln a_2^t}{\partial p} \right)_T = \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\mu_{2,S}^0 - \mu_{2,L}^0}{RT} \right) \quad (8.1.17)$$

Mivel a kémiai potenciál nyomás szerinti deriváltja a parciális móltérfogatot adja meg, ezért

$$\left( \frac{\partial \ln a_2^t}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{V_2^S - V_2^L}{RT} \right) = -\frac{(V_2^L - V_2^S)}{RT} = -\frac{\Delta V_{m,2}^{op}}{RT} \quad (8.1.18)$$

ahol  $(V_2^L - V_2^S) = \Delta V_{m,2}^{op}$ , a parciális moláris térfogatok megváltozása. Szilárd anyagok és folyadékok oldásánál  $\Delta V_{m,2}^{op}$  általában olyan kicsi, hogy az oldhatóság csak igen nagy nyomás hatására változik érzékelhetően.

Gázok oldódásánál más a helyzet. Mivel az oldódó gáz halmazállapotú anyag  $V_2^V$  parciális moláris térfogata nagymértékben csökken az oldódás során  $(V_2^L - V_2^V) = \Delta V_{m,2} < 0$ , ezért a gázok oldhatósága jelentősen növekszik a nyomás növelésével.

$$\left( \frac{\partial \ln a_2^t}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{V_2^V - V_2^L}{RT} \right) = - \frac{(V_2^L - V_2^V)}{RT} = - \frac{\Delta V_{m,2}}{RT} > 0 \quad (8.1.19)$$



***Pierre-Louis Dulong (1785-1838) francia fizikus és kémikus***

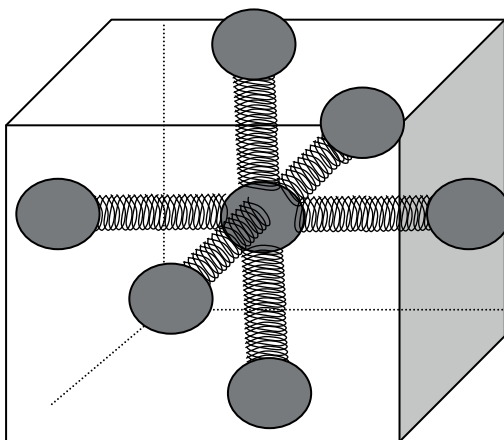
*Dulong Berthellot asszisztenseként kezdte pályáját, majd a párizsi műszaki főiskolán a fizika professzora, és 1830-ban az intézmény igazgatója lett. Kémiai kutatásai során elszegényedett, mert a pénzét eszközökre költötte. 1813-ban fedezte fel a nagyon robbanékony nitrogén-trikloridot, ennek vizsgálata közben elvesztette fél szemét és majdnem fél kezét is. Fontos fizikai kísérleteiben Alexis-Thérèse Petit volt a társa. 1817-ben kimutatták, hogy Newton lehűlési törvénye csak kis hőmérsékletkülönbségek esetén igaz. A hőmérséklet mérésével és a hőátadással kapcsolatos munkájukat (1818) kitüntetéssel ismerte el a francia akadémia. Jelentős része volt a fajhőre vonatkozó Dulong–Petit-törvény megfogalmazásában. Ez a törvény az atomsúlyok meghatározásában bizonyult hasznosnak.*

## 8.2 Szilárd kristályos anyagok belső energiája és hőkapacitása

A kristályrácsban az ionok, atomok, vagy molekulák a rácsbeli nyugalmi helyzetükhöz képest rezeghetnek. Ha a rezgés a tér mindhárom irányában lehetséges, akkor a termikus kölcsönhatás által közölt energia három szabadsági fokon oszlik szét. A rezgő mozgás közben változik a szomszédos részecskék távolsága, így a molekulák átlagos potenciális energiája növekszik. Ez újabb három lehetőséget (szabadsági fokot) jelent az energia tárolására. A kristályos anyag szabadsági fokainak száma tehát 6, a moláris hőkapacitás pedig az ekvipartíció tétele szerint:

$$C_{m,V} = 6 \cdot \frac{1}{2} R = 3R \quad (8.2.1)$$

Ez az eredmény összhangban van a **Dulong-Petit szabállyal**, amely kimondja, hogy szilárd halmazállapotú elemek moláris hőkapacitása közelítőleg azonos,  $25 \text{ kJ}/(\text{mol K})$ . Ha összehasonlítjuk a réz és az ólom fajlagos hőkapacitását, akkor igen jelentős különbséget tapasztalunk közöttük:  $c_{Cu} = 0,386 \text{ J}/(\text{gK})$ ,  $c_{Pb} = 0,128 \text{ J}/(\text{gK})$ . Ha azonban a moláris hőkapacitásokat hasonlítjuk össze, akkor csaknem azonos értékeket kapunk:  $C_{m,Cu} = 24,5 \text{ J}/(\text{mol K})$ ,  $C_{m,Pb} = 26,5 \text{ J}/(\text{mol K})$ .



**8.2.1 ábra:** Az elemi cella középpontjában lévő atom, molekula vagy ion rezgési lehetőségeinek mechanikai modellje.

Szilárd halmazállapotú vegyületek moláris hőkapacitása az alkotó elemek moláris hőkapacitásának összegével egyenlő. Ezt fejezi ki a **Neumann-Kopp szabály**. Dulong-Petit szabály szerint ez azt jelenti, hogy ha vegyületet felépítő atomok száma  $N_v$ , akkor a moláris hőkapacitás:  $25 N_v \text{ kJ}/(\text{mol K})$ . Az említett két szabály kifejezi azt, hogy azonos számú kristályrácsba foglalt atom, molekula vagy ion hőkapacitása, az anyagi minőségtől függetlenül, közelítőleg ugyanakkora. Az ekvipartíció tételén nyugvó megközelítés azonban nem ad magyarázatot a moláris hőkapacitások jelentős hőmérsékletfüggésére. Ennek oka,

hogy a molekuláris energiák nem folytonosan változnak, hanem csak az elektronszerkezettől függő, meghatározott kvantumokban.

A belső energiát azoknál a határeseteknél könnyű elméleti módszerekkel kifejezni, amelyeknél a két meghatározó energiajárulékból (kinetikai és kölcsönhatási) csak az egyik dominál. Szilárd kristályos anyagoknál a helyhez kötött részecskék közötti kölcsönhatási energia jóval kisebb annál a kinetikus energiánál, ami a rácspontokban lévő részecskék rezgő mozgásából származik. Így feltételezhetjük, hogy a kristályos anyagok belső energiájának döntő járuléka a rezgések energiájából származik. Tételezzük fel, hogy a rácspontokban lévő részecskék harmonikus rezgő mozgást végeznek mindhárom térkoordináta irányában, ahogy azt a 8.2.1 ábra mutatja. Ha a kristályunk  $N$  részecskét tartalmaz és teljes energiája  $r$  számú,  $\varepsilon_0$  nagyságú energiakvantumból áll, akkor teljes energiája:  $U = r\varepsilon_0$ .

A 2.1.2 fejezetben meghatározzuk az  $N$  molekulából álló,  $r$  energia egységet tartalmazó, egyetlen szabadsági fokkal rendelkező termodinamikai rendszer mikroállapotainak a számát, a termodinamikai valószínűséget. A (2.1.4)-es összefüggéssel megadtuk azt, hogy amíg a felvett energiaadagok száma sokkal kisebb, mint a kezdetben meglévő energiaegységek száma, akkor egyetlen  $\varepsilon_0$  energiaegység felvételénél ( $q = 1$ ) mekkora a mikroállapotok számának növekedése. Mivel esetünkben a rezgési szabadsági fokok száma 3, ezért a (2.1.4)-es egyenletbe  $N$  helyett  $3N$ -t írhatunk.

$$W(3N, r+1) = \left(1 + \frac{3N}{r}\right) \cdot W(3N, r) \quad (8.2.2)$$

A termodinamikai valószínűség megváltozása az entrópia megváltozását vonja maga után. A (2.2.4)-es Boltzmann egyenlet alapján írhatjuk, hogy:

$$\Delta s = k_B \ln \frac{W(3N, r+1)}{W(3N, r)} = k_B \ln \left(1 + \frac{3N}{r}\right) \quad (8.2.3)$$

Mivel az entrópiaváltozás esetünkben csak a belső energia termikus megváltozásával kapcsolatos, ezért kifejezhetjük ezt azzal az energiaváltozással, amit egyetlen  $\varepsilon_0$  energiaegység okoz:

$$\Delta U = \varepsilon_0 = T\Delta s \quad (8.2.4)$$

A fenti két egyenlet összevonásával és átrendezésével kapjuk, hogy

$$1 + \frac{3N}{r} = e^{\frac{\varepsilon_0}{k_B T}} \quad (8.2.5)$$

Fejezzük ki egyetlen elemi rezgésre jutó átlagos energiát. Mivel a rendszer teljes energiája  $U = r\varepsilon_0$ , ami  $3N$  szabadsági fokon oszlik szét, ezért egyetlen elemi rezgésre jutó  $r\varepsilon_0 / 3N$  nagyságú energia (8.2.5) átrendezésével kiszámítható:

$$\frac{r\varepsilon_0}{3N} = \frac{\varepsilon_0}{e^{\frac{\varepsilon_0}{k_B T}} - 1} \quad (8.2.6)$$

Ebből meghatározható egy mól kristályos anyag belső energiája:

$$U_m = U_o + 3N_{Av} \cdot \frac{r\varepsilon_0}{3N_{Av}} = U_o + \frac{3N_{Av}\varepsilon_0}{e^{\frac{\varepsilon_0}{k_B T}} - 1} \quad (8.2.7)$$

ahol  $U_o$  a nullpont energia. Az egyszerűbb írásmód kedvéért célszerű bevezetni a hőmérséklet dimenziójú  $\Theta = \varepsilon_0 / k_B$  mennyiséget. Ekkor a moláris belső energia hőmérséklettől való függésére kapjuk:

$$U_m = U_o + 3R \frac{\Theta}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1} \quad (8.2.8)$$

A fenti összefüggés alapján megállapítható, hogy a kristályos szilárd testek moláris belső energiája a zéruspont energián kívül csak a hőmérséklettől függ. Ez a függés - ellentétben a tökéletes gázokra vonatkozóval - már nem lineáris.

Az állandó térfogathoz tartozó mólhőt a belső energia hőmérséklet szerinti differenciálásával kaphatjuk meg:

$$C_{m,V} = 3R \cdot \frac{\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 e^{\frac{\Theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta}{T}} - 1\right)^2} \quad (8.2.9)$$

A fenti összefüggést az irodalomban **Einstein egyenletnek** nevezik. Ebből kiolvasható, hogy a moláris hőkapacitás a hőmérséklet növelésével nő. Vizsgáljuk meg a kifejezésnek két határesetét: magas hőmérsékletnél  $\frac{\Theta}{T} \ll 1$ , az exponenciális tag sorfejtésével kapott

$$e^{\frac{\Theta}{T}} \cong 1 + \frac{\Theta}{T} + \frac{1}{2!} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^3 + \dots + \quad (8.2.10)$$

összefüggésben az egynél nagyobb hatványkitevőjű tagok elhanyagolhatók. Ekkor azt kapjuk, hogy

$$C_V \cong 3R = 24,9 \cdot \text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \quad (\text{ha } T \gg \Theta) \quad (8.2.11)$$

A kristályos testek moláris hőkapacitása - összhangban a Dulong-Petit szabállyal - a gázállandó háromszorosához tart elegendően nagy hőmérsékleten. A tapasztalatok szerint

szilárd anyagok nagy többségének a mólhője már szobahőmérséklet közelében eléri a  $3R$ -es értéket, így a hőmérséklet további növelésével  $C_{m,V}$  értéke tovább már nem növekszik.

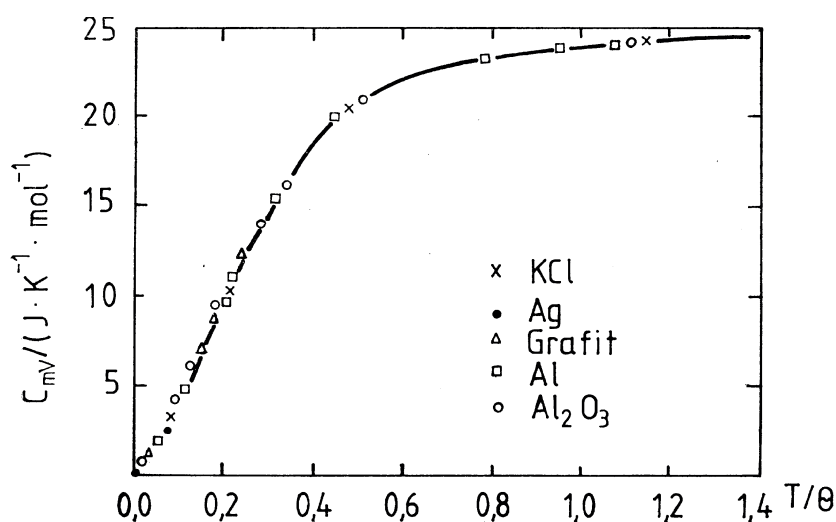
Nézzük most meg a  $T \ll \Theta$ , illetve a  $T \rightarrow 0$  határesetet. Ekkor a (8.2.9)-es kifejezés nevezőjében az exponenciális függvény mellett az 1-es elhanyagolható, és így kapjuk, hogy

$$C_{m,V} = 3R \left( \frac{\Theta}{T} \right)^2 e^{-\frac{\Theta}{T}} \quad (8.2.12)$$

Ez a függvény  $T \rightarrow 0$  határesetben zérushoz tart, tehát abszolút **nulla hőmérsékleten az állandó térfogathoz tartozó moláris hőkapacitás zérussá válik.**

A kísérleti tapasztalatok szerint igen alacsony hőmérsékleten a hőkapacitás a termodinamikai hőmérséklet harmadik hatványával arányos  $C_{m,V} \sim T^3$ . A pontosabb leírásnál a kristályrácsnak mint egésznek a kollektív rezgéseit kell figyelembe vennünk.

A 8.2.2 ábrán mutatjuk be néhány kristályos anyag hőkapacitásának függését a  $T/\Theta$  redukált hőmérséklettől.



**8.2.2 ábra:** Néhány szilárd anyag moláris hőkapacitásának függése a redukált hőmérséklettől [4]

Az Einstein-modell alapján értelmezhető az a kísérleti tapasztalat, hogy a kristályos anyagok mólhője nem változik egyformán a hőmérséklet függvényében. Ennek oka, hogy a  $\Theta$  karakterisztikus hőmérséklet minden anyagra más és más. Ha azonban a különböző anyagok moláris hőkapacitását a  $T/\Theta$  redukált hőmérséklet függvényében ábrázoljuk, akkor a legtöbb anyag  $C_V = f(T/\Theta)$  függvénye ugyanarra a görbére esik. Ez az "átskálázott" ábrázolás teszi lehetővé  $\Theta$  kísérleti meghatározását.  $C_{m,V}$  ismeretében először meghatározzuk  $\Theta/T$  értékét, majd a tényleges hőmérséklet ismeretében kiszámítjuk  $\Theta$ -t.

A 4.2.3.1 fejezetben általános összefüggést vezettünk le az állandó nyomáshoz és az állandó térfogathoz tartozó hőkapacitás között.

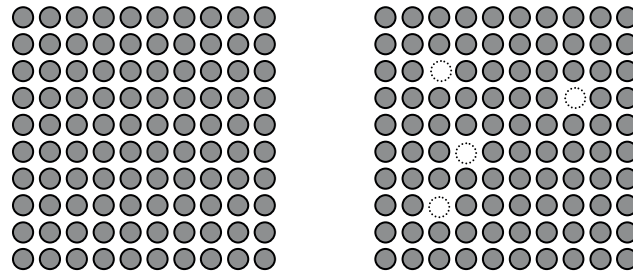


$$C_{p,m}^{real} - C_{V,m}^{real} = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \cdot \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \quad (8.2.13)$$

Ennek segítségével megvizsgálhatjuk a két hőkapacitás  $C_{p,m} - C_{V,m}$  különbségét. Mivel a szilárd testek  $\frac{1}{V_m} \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p$  hőtágulási együtthatója jóval kisebb, mint a gázoké, ebből következik hogy a  $C_{p,m} - C_{V,m}$  különbség elhanyagolhatóan kicsi szilárd testek esetében. Igen gyakran nem teszünk különbséget  $C_p$  és  $C_V$  között.

### 8.2.1 A tökéletes kristály és a rácshibák

A kristályos anyag rácsszerkezetében az atomok, molekulák, illetve ionok nem nyugalmi állapotban vannak, hanem egyensúlyi helyzetük körül rezgő mozgást végeznek. Ennek következtében a rácsot alkotó részecskék némelyike kiszakadhat a helyéről, ahol egy lyuk, vagy más néven egy **vakancia** keletkezik. Ez a rácshiba növeli a rendezetlenséget és így a kristály entrópiáját. Az entrópiának a vakancia képződésével járó változása két tényezőből áll össze. Az egyik, hogy a vakancia közelében megváltozik a szomszédos részecskék rezgési frekvenciája. Ennek az entrópiára gyakorolt hatása elhanyagolhatóan kicsi, a másik tényezőhöz képest. Az entrópiában sokkal nagyobb változást okoz a vakanciák térbeli elhelyezkedésével kapcsolatos konfigurációs entrópia. Ezt a mikroállapotok számából határozhatjuk meg.



### 8.2.3 ábra: A tökéletes és a reális kristály (vakanciákkal)

Tételezzük fel, hogy  $N$  számú rácshelyről  $n$  számú részecske hagyja el a helyét. A 2.1.3 fejezetben leírtak alapján a vakanciák lehetséges elhelyezkedésének a száma:

$$W(N, n) = \frac{N!}{(N - n)!n!} \quad (8.2.14)$$

A termodinamikai valószínűségből a Boltzmann-egyenlet felhasználásával meghatározhatjuk a konfigurációs entrópiát.

$$S_{\text{konfig}} = k_B \ln W(N, n) = k_B [\ln N! - \ln n! - \ln(N - n)!] \quad (8.2.15)$$

A (0.21)-es Stirling-formula segítségével a faktoriálisok kiküszöbölhetők, az eredmény:

$$S_{\text{konfig}} = k_B [N \ln N - n \ln n - (N - n) \ln(N - n)] \quad (8.2.16)$$

Az entrópia mellett a belső energia is megváltozik, mivel a részecskék kiszakítása energiát igényel. Ez a vakancia képzéssel kapcsolatos  $Q_v$  energia arányos a rácspontokból kiszakított részecskék számával és egyetlen vakancia képződési  $q_v$  energiájával.

$$Q_v = n \cdot q_v \quad (8.2.17)$$

Most már rendelkezésünkre áll a kristály vakancia képződéssel kapcsolatos  $\Delta A_{\text{krist}}$  szabadenergiája:

$$\Delta A_{krist} = Q_v - TS_{konfig} = nq_v - k_B T [N \ln N - n \ln n - (N - n) \ln(N - n)] \quad (8.2.18)$$

A vakanciák egyensúlyi "koncentrációját" a szabadenergia függvény minimumának meghatározásával kaphatjuk meg:

$$\left( \frac{\partial \Delta A_{krist}}{\partial n} \right)_T = q_v + k_B T \ln \frac{n}{N - n} = 0 \quad (8.2.19)$$

Ha a hibák száma jóval kisebb, mint a rácspontok száma ( $n \ll N$ ), akkor a fenti egyenletet egyszerűbb alakban írható:

$$\ln \frac{n}{N} \cong - \frac{q_v}{k_B T} \quad (8.2.20)$$

A fenti egyenletből két dolog következik:

- $T > 0$  hőmérsékleteken mindig megjelennek vakanciák,
- valamint az, hogy a vakanciák koncentrációja a hőmérséklet függvényében növekszik.

Az exponenciális növekedés mértékét a  $q_v$  vakancia képződési energia szabja meg. Mivel ennek értéke  $10^{-19}$  J/vakancia nagyságrendjébe esik, ezért a (8.2.20)-as összefüggés alapján a  $n/N$  vakancia koncentrációra 300 K-en  $10^{-9}$  .....  $10^{-11}$  közötti értékeket kapunk.

## 8.2.2 Szilárd testek rugalmassága

Szilárd testek egyik fontos tulajdonsága a deformálhatóság. Azokat az anyagokat, amelyeket előnyös mechanikai tulajdonságaik miatt terhelés elviselésére hasznosítanak, **szerkezeti anyagoknak** nevezzük. A mechanikai tulajdonságokra jellemző paraméterek legtöbbje, egy adott alakváltozás és annak megvalósításához szükséges erő közötti kapcsolatra épül. A továbbiakban az egyik legegyszerűbb alakváltozást, az egyirányú deformációt vizsgáljuk. Mivel mind a deformáció, mind pedig az erő a test méretétől és geometriájától függ, ezért célszerű az alakváltozást ezektől független mennyiségekkel jellemezni. Ezek egyike a  $\sigma_n$  **névleges feszültség** (nominális feszültség), amely a mindenkor  $f$  erőnek és az eredeti  $A_s$  keresztmetszetnek a hányadosa.

$$\sigma_n = \frac{f}{A_s} \quad (8.2.21)$$

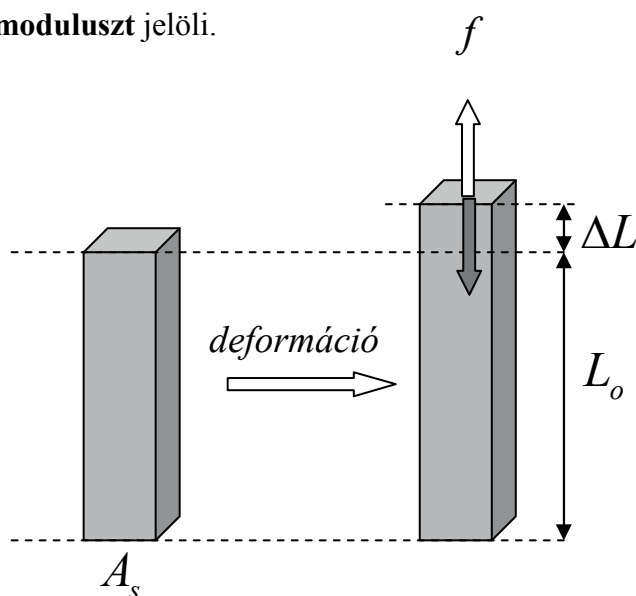
A deformációt az  $\varepsilon$  **relatív méretváltozással** jellemezzük, amely az erő irányában mért  $\Delta L$  deformációnak és az  $L_o$  kiindulási méretnek a hányadosa. Egy másik jellemző a  $\lambda$  **deformáció-arány**, amely az erő irányában mért  $L$  mindenkoros hosszának és  $L_o$ -nak a hányadosa  $\lambda = L / L_o$ .

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_o} = \frac{L - L_o}{L_o} = \lambda - 1 \quad (8.2.22)$$

Kis deformációknál az alakváltozás mértéke arányos a feszültséggel, ezt az arányosságot a **Hooke-törvény** fogalmazza meg:

$$\sigma_n = E \cdot \varepsilon \quad (8.2.23)$$

ahol  $E$  a **Young-moduluszt** jelöli.



**8.2.4 ábra:** Egyirányú deformáció szemléltetése. A sötéttel jelölt nyíl a visszatérítő erőt jelöli.

A deformáció során munkát végzünk, ami növeli a deformált test energiáját. Ha az egyirányú méretváltozást állandó hőmérséklet és légköri nyomás alatt végezzük, akkor a testben rugalmasan tárolt energia a szabadentalpiát változtatja meg. Ha  $f$  erő hatására a méret  $\Delta L$ -el változik meg, akkor a  $W_{mech}$  mechanikai munka, ami a szabadentalpia változás:

$$W_{mech} = f \cdot \Delta L = \Delta G \quad (8.2.24)$$

Ha az erő nem állandó, hanem változik a deformáció során, akkor célszerű a fenti összefüggést differenciális formában felírni.

$$dW_{mech} = dG = f(L) \cdot dL \quad (8.2.25)$$

Ebből következik, hogy az erőt kifejezhetjük mint a szabadentalpia elmozdulás szerinti parciális deriváltját. Ha a deformáció során a térfogat nem változik, akkor szabadentalpia megváltozása megegyezik a szabadenergia megváltozásával  $dG_{T,p,V} = dA_{T,V}$ . Ezt figyelembe véve írhatjuk, hogy

$$f(L) = \left( \frac{\partial G}{\partial L} \right)_{T,p} = \left( \frac{\partial A}{\partial L} \right)_{T,V} \quad (8.2.26)$$

Ha a deformáció során nem változik, vagy csak elhanyagolható mértékben változik a térfogat, akkor a a szabadentalpia helyett szabadenergiát is használhatjuk.

A továbbiakban az állandó térfogaton lejátszódó egyirányú deformációt vizsgáljuk. A (8.2.26)-os egyenletből látszik, hogy az anyagban a deformáció ellen ébredő visszatérítő erőnek két forrása van. Ez származhat a belső energia vagy az entrópia megváltozásából,

$$f(L) = \left( \frac{\partial A}{\partial L} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial U}{\partial L} \right)_{T,V} - T \left( \frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,V} = f_U + f_S \quad (8.2.27)$$

ahol  $f_U$  és  $f_S$  az erő belső energiából, illetve entrópiából származó részét jelöli. Használjuk ki a szabadenergia második vegyes parciális deriváltjaira vonatkozó (0.6)-os azonosságot.

$$\frac{\partial^2 A}{\partial T \partial L} = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial A}{\partial L} \right)_{T,V} = \frac{\partial}{\partial L} \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_{\lambda,V} = \frac{\partial^2 A}{\partial L \partial T} \quad (8.2.28)$$

Mivel

$$\left( \frac{\partial A}{\partial L} \right)_{T,V} = f, \quad \text{ezért} \quad \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial A}{\partial L} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{\lambda,V} \quad (8.2.29)$$

$$\left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_{\lambda,V} = -S, \quad \text{ezért} \quad \frac{\partial}{\partial L} \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_{\lambda,V} = - \left( \frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,V} \quad (8.2.30)$$

A fenti két azonosságból következik, hogy

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{\lambda,V} \quad (8.2.31)$$

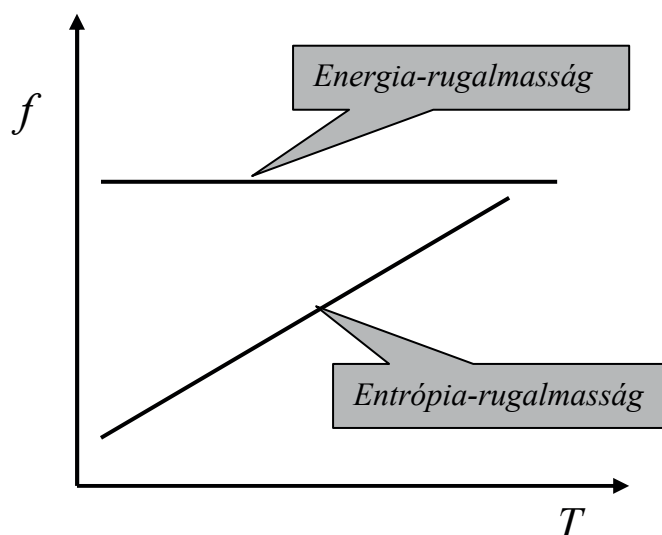
ebből pedig az, hogy

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_{T,V} + T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{\lambda,V} = f_U + f_S \quad (8.2.32)$$

Annak eldöntéséhez, hogy a deformáció fenntartásához szükséges erőnek hányad része származik a belső energiából, és hányad része az entrópiából, nem kell semmi más tenni, mint meghatározni egy állandó  $\lambda$  deformáció fenntartásához szükséges erőnek a hőmérséklettől való függését. Ugyanis

$$f_S = T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{\lambda,V} \quad f_U = f - T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{\lambda,V} \quad (8.2.33)$$

Az anyagokat deformációs viselkedésük alapján két csoportba sorolhatjuk. Ha az erő döntő hányada a belső energia megváltozásából származik, azaz  $f \cong f_U \gg f_S$ , akkor **energia-rugalmasságról** beszélünk. Ha az erő legnagyobb része az entrópia megváltozásával kapcsolatos  $f \cong f_S \gg f_U$ , akkor **entrópia-rugalmasságról van szó**. A (8.2.33)-as egyenletek alapján beláthatjuk, ha az állandó nagyságú deformáció fenntartásához szükséges erő nem függ a hőmérséklettől, akkor az anyag az energia-rugalmasságot mutató testekhez sorolható. Ha az állandó nagyságú deformáció fenntartásához szükséges erő a hőmérséklettel lineárisan változik, akkor tiszta entrópia-rugalmasságról beszélünk.



**8.2.5 ábra:** Adott deformáció fenntartásához szükséges erő a hőmérséklet függvényében.

A kísérleti tapasztalatok azt mutatják, hogy az energia-rugalmasságot mutató anyagok (főként fémek, kerámiák és kristályos anyagok) Young-modulusza jóval nagyobb, mint az entrópia-rugalmas anyagoké, továbbá az entrópia-rugalmas anyagok deformációja csak az igen kis deformáció tartományában írható le a Hooke-törvénnyel.

Az anyagok rugalmas tulajdonságai nagymértékben különböznek egymástól. Ez megmutatkozik a Young-modulusz igen eltérő számértékében. A 8.3 Táblázatban adjuk meg néhány anyag Young-moduluszát.

**8.3 Táblázat:** Különböző anyagok Young modulusza szobahőmérsékleten.  
A moduluszt *MPa* egységben adjuk meg.

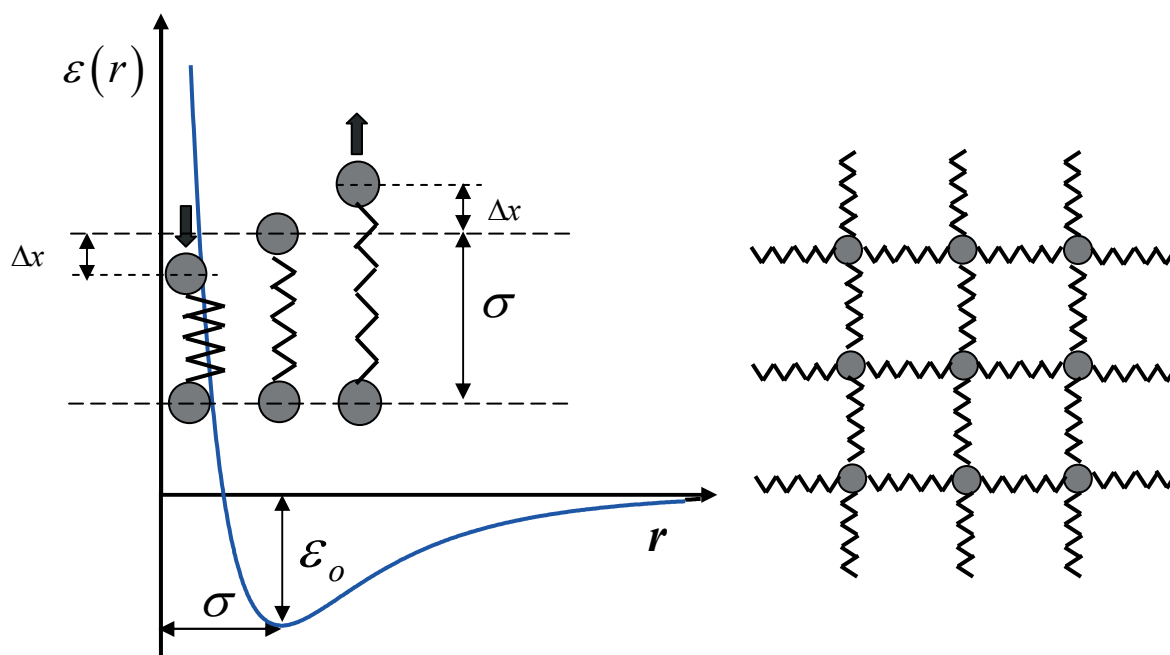
<i>anyag</i>	<i>Young modulusz</i>
kristályok	$10^6 - 10^7$
szervetlen üvegek	$10^5 - 10^6$
merev műanyagok	$10^2 - 10^3$
nagyrugalmas polimerek	$1 - 10^2$

### 8.2.2.1 Az energia-rugalmasság

A kristályos anyagok Young-modulusza több nagyságrenddel haladja meg a gumi és más polimer rugalmassági moduluszát. Ez abban is megnyilvánul, hogy a kristályos anyagok többségét csak nagy erővel lehet és csak kis mértékben deformálni. Ezzel ellentétben, a gumi és több más polimer rendkívül rugalmas anyag, viszonylag kis erővel többszáz százalékos méretváltozás érhető el. Ez a nagyfokú különbség eltérő mechanizmusra vezethető vissza.

Kristályos anyagok deformációjánál a rácspontokban lévő részecskék relatív helyzete változik meg. Akár közelebb, akár távolabb kerül egymáshoz két szomszédos rácspontban lévő részecske, a 8.2.6 ábrán látható minimum típusú energia függvény miatt kölcsönhatásuk energiája növekszik. Ez az energiaváltozás annál nagyobb, minél jobban eltávolodnak a  $\sigma$ -val jelölt egyensúlyi helyzetüktől. Ha a deformációt állandó hőmérsékleten valósítjuk meg, akkor a termikus entrópia állandó marad. Mivel a rácsszerkezetben sincs jelentős szerkezetváltozás, így a konfigurációs entrópia megváltozásától is eltekinthetünk. Ebből következik, **hogy a kristályos anyagok deformációjáért a belső energia a felelős.**

Ha két részecske kölcsönhatását a (3.1.6)-os Lennard-Jones potenciállal vesszük figyelembe, akkor az energianövekedés nagysága a potenciálfüggvény minimumhely környezetének meredekségétől függ.



**8.2.6 ábra:** Kristályos anyag deformációját kísérő energiaváltozás és a mechanikai tulajdonságok leírására szolgáló modell.

Ha a deformációt állandó hőmérsékleten valósítjuk meg, akkor a termikus entrópia nem változik. Mivel a kristályos anyagok alakját csak kis mértékben lehet módosítani, ebből következik, hogy a rácspontokban lévő részecskék eltávolodása a minimum helyről igen kicsi, sokkal kisebb, mint a ráczállandó ( $r \ll \sigma$ ). A kismérvű elmozdulással kapcsolatos energiaváltozást meghatározhatjuk például a (3.1.6)-os Lennard-Jones féle potenciál segítségével. Mivel csak a minimum hely közvetlen környezetére vagyunk kíváncsiak, ezért a Lennard-Jones potenciált az egyensúlyi (minimum) hely környezetében helyettesíthetjük a másodrendig képzett sorával.



$$\varepsilon(r) \cong \varepsilon(\sigma) + \frac{\partial \varepsilon(r)}{\partial r}(r - \sigma) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \varepsilon(r)}{\partial r^2}(r - \sigma)^2 \quad (8.2.34)$$

A fenti sorban  $\varepsilon(\sigma) = \varepsilon_o$ , a  $\varepsilon(r)$  függvény  $r$ -szerinti deriváltja a minimum hely miatt zérus. Ebből következik, hogy a deformációval kapcsolatos potenciális energia növekedés a  $\Delta x = (r - \sigma)$  elmozdulás négyzetével arányos:

$$\varepsilon(r) \cong \varepsilon_o + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \varepsilon(r)}{\partial r^2}(r - \sigma)^2 \quad (8.2.35)$$

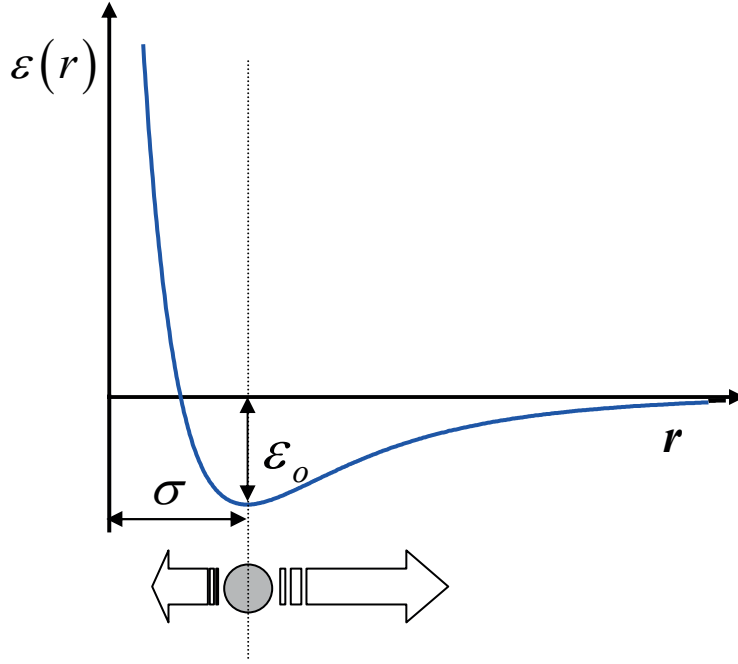
Ebből a kifejezésből meghatározhatjuk a visszatérítő erőt, amely ellentétes előjellel megegyezik a deformációt előidéző erővel:

$$f = \frac{\partial \varepsilon(r)}{\partial r} \cong \frac{\partial^2 \varepsilon(r)}{\partial r^2}(r - \sigma) = k_r \cdot \Delta x \quad (8.2.36)$$

Vegyük észre, hogy **eredményül a Hooke törvényt kaptuk** meg. Ebben a közelítésben tehát a kristályrács mechanikai tulajdonságait olyan tömegpontokból álló rendszerrel modellezhetjük, amelyben a tömegpontokat rugók kötik össze egymással. A  $k_r$  rugóállandó nagyságát a potenciális energia-függvény görbülete határozza meg. A potenciális energia-függvény ismeretében elvileg kiszámíthatjuk a rugalmas viselkedésre jellemző paramétereket. Mivel a rácspontokban ülő atomok, ionok vagy molekulák között ható erőket nem ismerjük, ezért inkább fordítva járunk el. A rugalmassági modulus méréseiből következtetünk a részecskék között ható erők nagyságára.

### 8.2.2.2 Kristályos anyagok hőtágulása

A hőtágulást az energia-rugalmassághoz hasonlóan tárgyalhatjuk. A hőtágulás során a rácspontokban lévő részecskék egymástól mért átlagos távolsága változik. Most azonban a változásért nem egy adott irányban ható erő, hanem a hőmérséklet a felelős. A hőmérséklet növelésével a rácsrezgések intenzitása fokozódik. A rezgések azonban nem minden irányban azonos nagyságúak. Ennek oka, hogy a részecskék egymáshoz való közeledésekor jobban növekszik a kölcsönhatási energia, mint távolodáskor. A potenciális energia aszimmetrikus az  $r = \sigma$  tengelyre nézve. A hőmozgás energiája a részecskék eltávolodásának kedvez, aminek makroszkópikus következménye a hőtágulás. Ezt szemléltetjük a 8.2.7 ábrán.



**8.2.7 ábra:** Az aszimmetrikus potenciális energia, mint a hőtágulás okozója

A hőtágulás mértékének meghatározásához számítsuk ki a rácspontok átlagos  $\langle x \rangle$  elmozdulását, ahol  $x = r - \sigma$ . Ha a részecske kimozdul a minimumhelyről, energiája megváltozik. Vegyük figyelembe ezt a változást a  $\varepsilon(x) = \varepsilon(r) - \varepsilon_0$  függvénnyel.

A rácspontokban lévő részecskék nem egyformán osztoznak az energián. A 2.3.1 fejezetben megtanultuk azt, hogy bármely  $\varepsilon(x)$  nagyságú potenciális energiával rendelkező részecske előfordulásának relatív gyakorisága a Boltzmann-faktorral arányos:

$$p[\varepsilon(x)] = \frac{1}{Z} \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon(x)}{k_B T}\right) \quad (8.2.37)$$

ahol a  $Z$  állapotösszeg integrális alakja a (2.3.9)-es összefüggés alapján:

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon(x)}{k_B T}\right) dx \quad (8.2.38)$$

Határozzuk meg a részecskék átlagos helyzetét a  $T$  hőmérsékletű környezetben. Ezt a (8.2.37-es és (8.2.38)-as egyenletek alapján, az alábbi integrál adja meg:

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon(x)}{k_B T}\right) dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon(x)}{k_B T}\right) dx} \quad (8.2.39)$$

Az integrál kiszámítása érdekében néhány egyszerűsítő feltevéssel élünk. Mivel a rácspontokban lévő részecskék kimozdulása az egyensúlyi helyzetükből kicsi, jóval kisebb, mint a rácsávolság, ezért potenciális energia megváltozását az alábbi formában írhatjuk fel<sup>1</sup>:

$$\varepsilon(x) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \varepsilon(x)}{\partial x^2} x^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 \varepsilon(x)}{\partial x^3} x^3 \cong a_2 x^2 - a_3 x^3 \quad (8.2.40)$$

ahol  $a_2$  és  $a_3$  a potenciális energia második és harmadik deriváltjait jelöli az  $x = 0$  helyen. A sorfejtéssel a harmadrendű tagokig mentünk el. Ennek oka, hogy a rácspontok kölcsönös taszításában megmutatkozó aszimmetriát is figyelembe vettük. Először határozzuk meg (8.2.39)-es kifejezés számlálójának értékét. Helyettesítsük ebbe a kifejezésbe a (8.2.40)-es energia-függvényt. Ekkor kapjuk, hogy

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon(x)}{k_B T}\right) dx \cong \int_{-\infty}^{+\infty} x \cdot \exp\left(\frac{-a_2 x^2}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{a_2 x^3}{k_B T}\right) dx \quad (8.2.41)$$

A fenti összefüggésben az  $x^3$ -t tartalmazó exponenciális kifejezésben  $a_2 x^3 / k_B T \ll 1$ , ezért az  $\exp[a_2 x^3 / k_B T]$  függvényt helyettesíthetjük (0.13)-as összefüggés szerinti másodrendű sorával. A helyettesítés után kapjuk, hogy

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon(x)}{k_B T}\right) dx \cong \int_{-\infty}^{+\infty} \left(x + \frac{a_2 x^4}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{a_2 x^2}{k_B T}\right) dx \quad (8.2.42)$$

A tagonkénti integráláshoz használjuk fel a (0.13)-as és (0.24)-es összefüggéseket. Az eredmény:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon(x)}{k_B T}\right) dx \cong \frac{a_3}{k_B T} \left(\frac{k_B T}{a_2}\right)^{3/2} \frac{3\pi^{1/2}}{4} \quad (8.2.43)$$

A (8.2.39)-es kifejezés nevezője a (0.22)-es integrál alapján:

---

<sup>1</sup>  $\varepsilon(x)$  függvény  $x$ -szerinti deriváltja a minimum hely miatt zérus.

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon(x)}{k_B T}\right) dx \cong \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{a_2 x^2}{k_B T}\right) dx = \left(\frac{\pi k_B T}{a_2}\right)^{1/2} \quad (8.2.44)$$

A számláló és a nevező behelyettesítése után kapjuk, hogy a rácspontok átlagos elmozdulása egyenesen arányos a hőmérséklettel.

$$\langle x \rangle = \frac{3k_B a_3}{4a_2^2} \cdot T \quad (8.2.45)$$

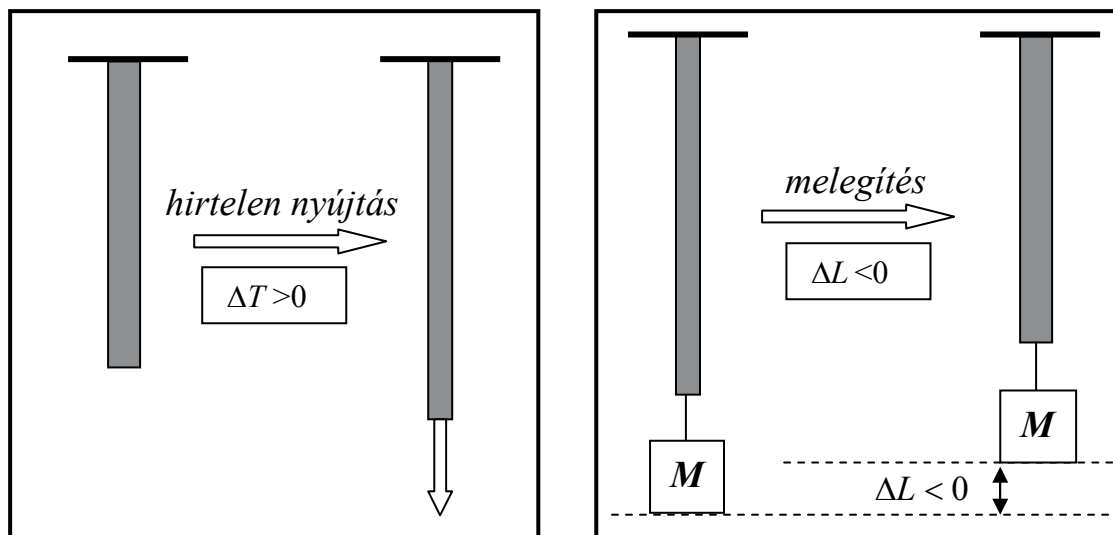
Az egyedi részecskék hőmérséklet növelés hatására történő  $\langle x \rangle$  átlagos elmozdulása a **lineáris hőtágulási** együtthatóval hozható kapcsolatba. Az  $L$  lineáris méretet a hőmérséklet függvényében tehát az alábbi módon adhatjuk meg:

$$L(T) = L_0 (1 + \beta \cdot T) \quad (8.2.46)$$

ahol  $L_0$  az abszolút nulla fokhoz tartozó lineáris méret, és  $\beta$  a reciprok hőmérséklet dimenziójú **lineáris hőtágulási együttható**. Ez utóbbi – ellentétben a gázokkal – nagymértékben függ az anyagi minőségtől. A lineáris hőtágulási együttható ugyanis tartalmazza a részecskék párkölcsönhatási energia-függvényének második és harmadik deriváltjait. Minél aszimmetrikusabb a potenciálfüggvény, annál nagyobb a hőtágulási együttható. A legtöbb fém lineáris hőtágulási együtthatója az  $5 - 90 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  tartományba esik.

### 8.2.2.3 Az entrópia-rugalmasság

A megnyújtott gumiszál melegítés hatására jelentős mértékben összehúzódik, lehűléskor viszont nyúlik. A terhelés alatti guminak és más rugalmas tulajdonságokat mutató anyagnak negatív a lineáris hőtágulási együtthatója. Ez a viselkedés ellentétes azzal, amit a kismolekulájú anyagoknál tapasztaltunk.



**8.2.8 ábra:** Rugalmas polimer viselkedése hirtelen megnyújtás és melegítés hatására

A gumi és az ahhoz hasonló rugalmasságot mutató anyagok adiabatikus deformációja is érdekes jelenség. Ha egy gumiszálát hirtelen húzunk meg, akkor az felmelegszik. (Ha gyorsan deformáljuk a gumit, azaz nem adunk időt a környezettel történő hőcserére, akkor az adiabatikus körülményeket közelítjük.) Minél nagyobb mértékű a deformáció, annál jobban felmelegszik a gumiszál. Mindkét jelenség azt bizonyítja, hogy a nagy rugalmasságot mutató anyagok deformációja az entrópiával kapcsolatos.

Megjegyezzük, hogy a rugalmas polimerszál deformációja termodinamikai szempontból hasonló a tökéletes gáz összenyomásához.

Vizsgáljuk meg először az adiabatikus deformációt. Adiabatikus állapotváltozás során a rendszer nem cserél hőt a környezetével. Így  $dQ = 0$  és  $dS = 0$ , azaz a rendszer entrópiája a folyamat során nem változik. Zárt adiabatikus rendszerre az első főtétel az alábbi formában írható:

$$dU = f dL \quad (8.2.47)$$

Mivel a belső energia elsősorban a hőmérséklettől függ, ezért

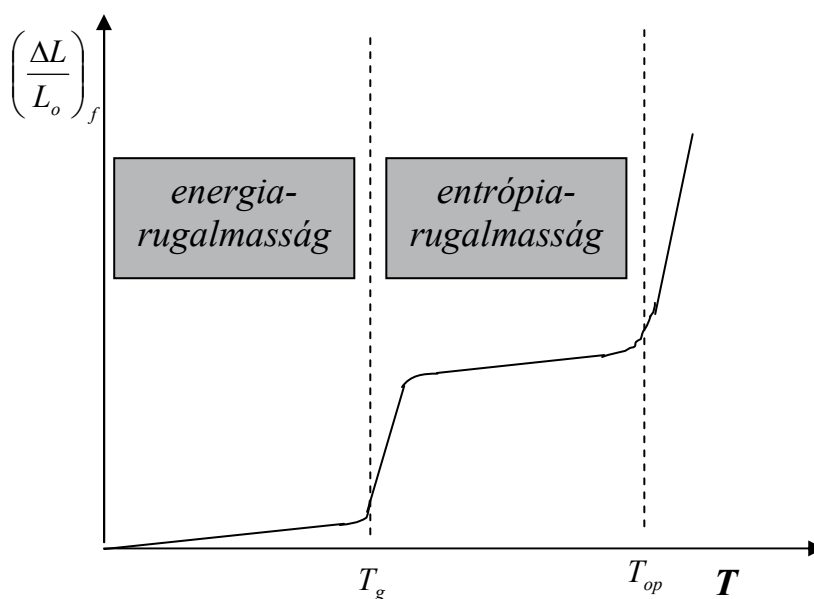
$$C_v dT = f dL \quad (8.2.48)$$

Ebből az egyenletből rögtön kiolvasható, hogy adiabatikus nyújtásnál ( $dL > 0$ ) a hőmérséklet nő ( $dT > 0$ ).

Ebben az esetben nincs hőcsere a rendszer (gumi) és a környezet között, így a gumi entrópiája nem változik a nyújtás során. Ez hogy lehet, hiszen felmelegszik? Meg kell különböztetnünk a két féle entrópiát, a termikus és a konfigurációs entrópiát. A termikus entrópia a hőhatással, míg a konfigurációs entrópia a molekuláris szintű rendezetlenséggel kapcsolatos. A 2.2.1 fejezetben láttuk, hogy a polimerláncok nyújtása során a konfigurációs entrópia csökken. A teljes entrópia állandósága miatt ezt a csökkenést, a termikus entrópia növekedése kompenzálja, amely az adiabatikusan megnyújtott gumi hőmérsékletének a növekedésével jár.

A melegítés hatására a gumiszál teljes entrópiáját növeljük meg. A hő egy része a gumi hőmérsékletét növeli, másik része pedig a konfigurációs entrópia növelése révén a gumiszál kontrakcióját idézi elő, ahogy azt a 8.2.8 ábra mutatja. **A gumi és az ehhez hasonló tulajdonságokat mutató polimerek fizikai, valamint fizikai kémiai tulajdonságait a láncok térszerkezetétől függő konfigurációs entrópia határozza meg elsődlegesen.**

A rugalmas polimerek deformációját jellemző modulusz a tapasztalatok szerint a hőmérséklet növelésével lineárisan növekszik, ami szintén az entrópia-rugalmasságot támasztja alá. A 8.2.2 fejezetben ismertetett kísérletek alapján megállapítható, hogy  $f \cong f_s \gg f_U$ , azaz a deformáció ellen ható visszahúzó erő csaknem teljes egészében a konfigurációs entrópiából származik. Az entrópia-rugalmasság a polimerláncok hajlékonyságára vezethető vissza. A vázatomok közötti kötések szabad rotációja miatt a polimer nagyon sokféle térszerkezetet vehet fel, azaz nagyon nagy a konfigurációs entrópiája. A deformáció során, ahogy azt már a 2.2.1 fejezetben ismertettük, a lehetséges térszerkezetek száma, és vele együtt a konfigurációs entrópia jelentősen csökken. A rugalmas anyagban ébredő erő ennek az entrópia csökkenésnek a következménye. Az entrópia-rugalmasságról csak addig beszélhetünk, ameddig a kötések körüli szabad rotáció biztosított. Amennyiben a termikus energia már nem elég a rotáció biztosítására, a hajlékonyság megszűnik és a térszerkezetek labilitásával kapcsolatos konfigurációs entrópia sem változik. Ennek következtében az anyag merev és törekeny lesz, deformációjára az energia-rugalmasság lesz a jellemző. Az energia-, és entrópia-rugalmasságot jól elkülöníthetjük a **termomechanikai görbe** segítségével. Ez állandó terhelés alatti deformáció hőmérséklettől való függésére ad felvilágosítást. A 8.2.9 ábrán látható egy amorf polimer termomechanikai görbéje.



**8.2.9 ábra:** Amorf polimer termomechanikai görbéje

Kis hőmérsékleteknél a polimer merev, majd egy adott  $T_g$  hőmérséklet elérése után rugalmas lesz. Ez a rugalmasság a  $T_{op}$  olvadási hőmérséklet eléréséig tart.

Alacsony hőmérsékleten a termikus energia nem fedezi a vázatomok kötési folyamatos rotációjának energia igényét, ezért a makromolekula egységeinek translációs mozgása befagy. A polimer merev anyagként viselkedik, és egységei a szilárd testekre jellemző, főként rezgő mozgásokat végeznek. Az amorf polimer e merev és törékeny állapotát **üveg-állapotnak** nevezzük. A hőmérsékletet növelve a  $T_g$  **üvegesedési hőmérséklet** felett, a hőmozgásnak minőségileg új formája jelenik meg, mivel a termikus energia már fedezni tudja a kötések körüli rotáció energia igényét. A molekula egyes részei önálló mozgást végezhetnek anélkül, hogy ez a távolabb eső részeket befolyásolná. Ennek következtében a makromolekula hosszabb-rövidebb részei folyton-folyvást összegabalyodnak és kiegyenesednek, miközben az egész molekula nem változtatja meg a helyét. Ennek következtében a polimer rugalmassá válik. Rugalmasságát egészen a  $T_{op}$  olvadási hőmérséklet eléréséig megtartja. A  $T_g \leq T \leq T_{op}$  hőmérséklet tartományban lévő polimert **nagyrugalmas** állapotúnak nevezzük. Az olvadási hőmérséklet felett már nem csak a polimer egységei, hanem maga az egész molekula megváltoztathatja a helyét. Az olvadt polimer folyékony lesz. A polimerláncok eltérő mozgásformái eltérő deformációs mechanizmussal párosulnak. Az üveg-állapotú polimert energia-rugalmasság, míg a nagy rugalmas állapotú polimert pedig entrópia-rugalmasság jellemzi.

A (2.2.1) fejezetben a szegmens modell segítségével meghatároztuk egyetlen polimerlánc konfigurációs entrópiáját. A továbbiakban ennek segítségével vizsgáljuk meg, hogyan viselkedik a polimerláncokból álló rugalmas anyag mechanikai hatásra. Vajon érvényben marad-e a Hooke törvény? Induljunk ki abból, hogy a deformációhoz szükséges erőnek a láncok konfigurációs entrópiáját kell csökkenteni. Jelöljük egyetlen lánc konfigurációs entrópiáját  $s_{konfig}(r)$ -el. A (2.2.23)-as összefüggés szerint

$$s_{konfig}(r) = konst. - \frac{3k_B}{2\langle r^2 \rangle} r^2 \quad (8.2.49)$$

ahol  $r$  a 2.2.1 fejezetben bevezetett láncvégvektor.

Először vizsgáljuk meg egyetlen polimerlánc erő - deformáció kapcsolatát izoterm körülmények között. A (8.2.27)-es egyenlet alapján írhatjuk, hogy

$$f \cong f_s = -T \left( \frac{\partial s_{konfig}}{\partial r} \right)_T = \frac{3k_B T}{\langle r^2 \rangle} r \quad (8.2.50)$$

Látható, hogy **egyetlen hajlékony makromolekulánál az erő – a Hooke-törvényhez hasonlóan – egyenesen arányos a deformációval.**

Ezek után vizsgáljunk több láncból álló polimer rendszert. Erőmentes állapotban  $r = \langle r^2 \rangle^{1/2}$  és  $s_{konfig}(r = \langle r^2 \rangle^{1/2}) = konst. - \frac{3}{2} k_B$ . Ha a polimert deformáljuk, akkor a láncvégvektor megváltozik. A deformációhoz  $\Delta s_{def}$  entrópiaváltozás tartozik.

$$\Delta S_{def} = S_{konfig}(r) - S_{konfig}(\langle r^2 \rangle^{1/2}) = -\frac{3k_B}{2} \left( \frac{r^2}{\langle r^2 \rangle} - 1 \right) \quad (8.2.51)$$

Vezessük be a deformáció mértékének jellemzésére a  $\lambda$  deformációarányt:  $\lambda = r / \langle r^2 \rangle^{1/2}$ . Ekkor egyetlen lánc entrópiaváltozása:

$$\Delta S_{def}(\lambda) = -\frac{3}{2} k_B (\lambda^2 - 1) \quad (8.2.52)$$

Mivel az entrópia extenzív mennyiség, ezért a  $\nu$  számú polimerláncához  $\Delta S_{def}(\lambda)$  nagyságú entrópiaváltozás tartozik:

$$\Delta S_{def}(\lambda) = -\frac{3}{2} k_B \nu (\lambda^2 - 1) \quad (8.2.53)$$

A deformációval kapcsolatos szabadenergia változás:

$$\Delta A_{def}(\lambda) \cong -T \Delta S_{def}(\lambda) = \frac{3}{2} k_B T \nu (\lambda^2 - 1) \quad (8.2.54)$$

Mivel rugalmas anyagok állandó térfogaton a tér mindhárom irányában deformálódnak, ezért célszerű a fenti összefüggést a  $\lambda^2 = \lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2$  feltételnek megfelelően átírni:

$$\Delta A_{def} \cong -T \Delta S_{def} = \frac{1}{2} \nu \cdot k_B T (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (8.2.55)$$

A továbbiakban vizsgáljuk meg kocka alakú próbatest  $x$ -irányú deformációjánál a (8.2.23)-as összefüggéssel definiált  $\sigma_n$  nominális feszültség és a  $\lambda_x$  deformációarány kapcsolatát. Vegyük figyelembe, hogy a térfogat állandósága  $V(\lambda_x) = V_o$  miatt

$$\frac{L_x}{L_{o,x}} \cdot \frac{L_y}{L_{o,y}} \cdot \frac{L_z}{L_{o,z}} = \frac{V(\lambda_x)}{V_o} = 1 \quad (8.2.56)$$

ahol  $L_x, L_y, L_z$  a deformált kocka élhosszát jelentik, míg  $L_{o,x}, L_{o,y}, L_{o,z}$  a deformáció mentes állapothoz tartozó élhosszakat jelöli. Deformáció mentes állapotban  $L_{o,x} = L_{o,y} = L_{o,z}$ . A térfogat-állandóság feltételét kifejezhetjük a deformációs arányokkal is:

$$\lambda_x \cdot \lambda_y \cdot \lambda_z = 1 \quad (8.2.57)$$

Ha a próbatestet az  $x$ -irányú deformációnak vetjük alá, akkor a két erre merőleges irányban egyenlő mértékű deformációt szenved ( $\lambda_y = \lambda_z = \lambda_r$ ). A (8.2.55)-ös szabadenergia függvény helyett írhatjuk, hogy



$$\Delta A_{def} = \frac{1}{2} \nu \cdot k_B T (\lambda_x^2 + 2\lambda_r^2 - 3) \quad (8.2.58)$$

A térfogat-állandóság feltételéből kifejezhetjük a  $\lambda_r$ -t a  $\lambda_x$  függvényeként:  $\lambda_r^2 = 1/\lambda_x$ . A deformáció szabadenergia változása, pedig

$$\Delta A_{def} = \frac{1}{2} \nu \cdot k_B T (\lambda_x^2 + 2\lambda_x^{-1} - 3) \quad (8.2.59)$$

A szabadenergia függvény ismeretében meghatározhatjuk a erő – deformáció kapcsolatot. A (8.2.26)-os összefüggés alapján írhatjuk, hogy

$$f = \left( \frac{\partial \Delta A_{def}}{\partial L} \right) = \frac{1}{L_o} \cdot \left( \frac{\partial \Delta A_{def}}{\partial \lambda_x} \right) = \frac{1}{L_o} \cdot \nu \cdot k_B T \left( \lambda_x - \frac{1}{\lambda_x^2} \right) \quad (8.2.60)$$

A fenti összefüggésből látszik, hogy a több láncból álló polimer rendszer, mint pl. a gumi mechanikai viselkedése nem írható le Hooke törvénnyel. Az erő - deformáció kapcsolat nem lineáris. Polimerek deformációjának leírására kidolgozott (8.2.60)-as egyenletet az irodalomban **neo-Hooke törvény**nek nevezik.



**Irving Langmuir (1881-1957) amerikai fiziko-kémikus**

*A Columbia Egyetemen végzett kohómérnöki tanulmányok után Németországban, a Göttingeni Egyetemen Walter Nernst, a fizikai kémia egyik úttörője mellett dolgozott, és szerzett tudományos (PhD) fokozatot 1906-ban. Az Egyesült Államokban 1906-tól 1950-ig a General Electric Company kutatója volt. Vizsgálta az elektromos kisüléseket gázokban és tanulmányozta a volfrám magas hőmérsékletű felületi kémiáját, amivel komoly mértékben meghosszabbította a volfrámszálas izzólámpák élettartamát. Légszivattyút, a rádióadókban alkalmazott nagy légritkítású elektroncsöveket fejlesztett ki, atomi hidrogént égető hegesztőpisztolyt szerkesztett, amellyel 3000 °C-nál magasabb hőmérsékleteket lehetett előállítani*

*A szilárd anyagok és folyadékok felszínének molekuláris rétegeit tanulmányozva új területeket tárt fel a kolloidok kutatásában és a biokémiában; eredményeiért 1932-ben elnyerte a kémiai Nobel-díjat.*

## 9. Eltérő összetételű heterogén rendszerek határfelületeinek fizikai kémiája

Heterogén rendszerekben az egyes fázisokat határfelület választja el egymástól. A felület geometriai absztrakció. Amikor határfelületről beszélünk, akkor ezzel ellentétben egy olyan véges vastagságú térrészre gondolunk, amely két fázist elválaszt, és bizonyos mértékben összeköt. Ez utóbbi állítás alatt azt értjük, hogy amikor átmegyünk egyik fázisból a másikba, a tulajdonságok nem ugrásszerűen változnak, hanem folytonosan. Ennek ellenére az inhomogén határréteget, amelynek vastagságát sem ismerjük, homogén fázisként kezeljük.

A fázisok halmazállapotától függően ötféle határfelületet különböztethetünk meg. Ezek:

szilárd test (S) – folyadék (L) érintkezésénél szilárd-folyadék (S/L),  
szilárd test (S) -gáz (V) érintkezésénél szilárd-gáz (S/V),  
folyadék (L) –gáz (V) érintkezésénél folyadék-gáz (L/V),  
eltérő minőségű szilárd testek (S) érintkezésénél a szilárd-szilárd (S/S),  
végül két egymással nem elegyedő folyadék érintkezésénél folyadék-folyadék (L/L) határfelület alakul ki.

Egykomponensű L/V rendszerek határfelületi tulajdonságaival az 5.3 fejezetben már foglalkozunk. A továbbiakban többkomponensű rendszerek felületi tulajdonságait vizsgáljuk. Többkomponensűnek tekintjük azt a heterogén rendszert is, amely két eltérő minőségű egykomponensű fázisból áll. Általában igaz, hogy a határfelület környezetének az ún. határ-rétegnek az összetétele különbözik a réteget közrefogó tömbfázisok összetételétől. Fellép az adszorpció jelensége. A következőkben először a gáz- és az elegy-adszorpció törvényszerűségeit tárgyaljuk, majd ezt követi többkomponensű folyadékok határfelületi tulajdonságainak vizsgálata.

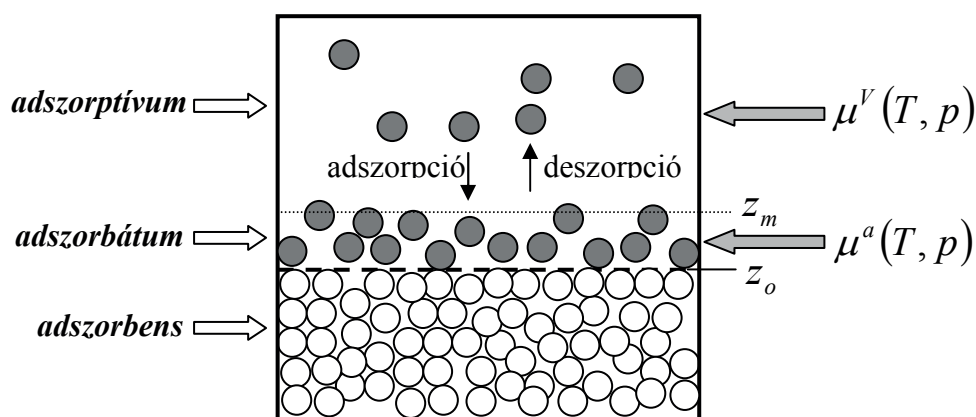
## 9.1 GÁZOK ÉS GŐZÖK ADSZORPCIÓJA SZILÁRD FELÜLETEN

A szilárd anyagok nagy többsége képes felületén bizonyos gáz-, vagy gőz mennyiséget megkötni. Ezt a jelenséget **adszorpciónak** nevezzük. A légnemű anyagok felületen történő megkötődése mindig pozitív adszorpcióval jár, azaz a molekulák a szilárdtest (**adszorbens**) felületén sokkal sűrűbben helyezkednek el, mint a gáztérben. A pozitív adszorpcióért a határfelület és a molekulák között létesülő vonzó intermolekuláris kölcsönhatások a felelősek. Az adszorpcióval megkötött anyagmennyiség a felület nagyságától is függ, ezért a legfontosabb adszorbensek pórusos anyagok, mint pl. az aktív szén. Az aktív szén egy g-jának tényleges felülete, a **fajlagos felület**, gyakran haladja meg az  $1000 \text{ m}^2 / \text{g}$  értéket<sup>1</sup>.

A pórusos adszorbenseket a pórusméret alapján különböztetjük meg. Ha a pórusok átlagos átmérője kisebb, mint  $2 \text{ nm}$ , akkor **mikropórusos** rendszerről beszélünk. Ha a pórusméret  $2$  és  $50 \text{ nm}$  közé esik, akkor az adszorbent **mezopórusosnak** nevezzük. A makropórusos anyagnál a pórusméret meghaladja az  $50 \text{ nm}$ -et.

Meg kell különböztetnünk fizikai és kémiai adszorpciót. **Fizikai adszorpció** során a molekulák és a felület között olyan másodlagos kötések alakulnak ki, amelyek könnyen felbomlanak, ennek következtében dinamikus egyensúly jön létre az adszorpciós réteg és a gázfázis között. **Kémiai adszorpciónál** (kemisorpciónál) a gázmolekulák kötésviszonyai az adszorpció során megváltoznak. A molekulákat összetartó kémiai kötések felszakadhatnak és a molekulák, valamint a felület között alakul ki kémiai kötés. Az adszorpcióval ellentétes folyamat a **deszorpció**.

A 9.1.1 ábrán látható az adszorpciós jelenségek nevezéktana.



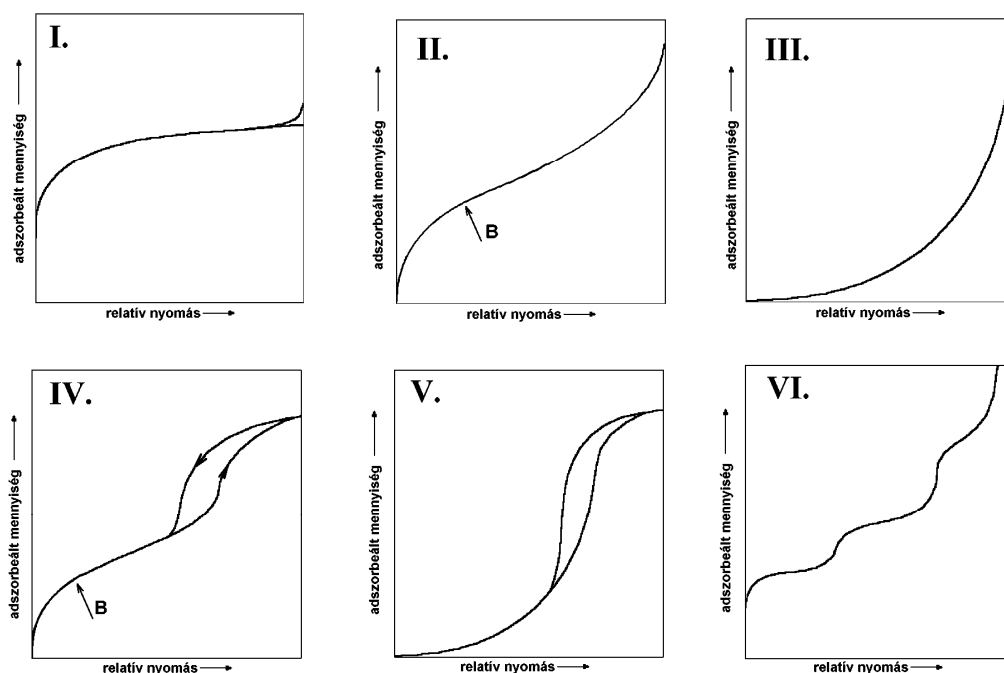
9.1.1 ábra: Gázok és gőzök adszorpciója szilárd felületen.

Izoterm körülmények között az adszorpció is a szabadentalpia csökkenés irányába megy végbe. Mivel a felületi rétegben a molekulák sokkal tömörebben helyezkednek el, mint a gázfázisban, ezért **izoterm adszorpció során** (amit  $ad$  index-el jelölünk) a **konfigurációs entrópia csökken** ( $\Delta_{ad} S_{konfig} < 0$ ). Negatív szabadentalpia változást, csak  $T \Delta_{ad} S_{konfig}$ -nél negatívabb entalpiaváltozás ( $\Delta_{ad} H < T \Delta_{ad} S_{konfig} < 0$ ) okozhat. Ebből következik, hogy az **adszorpció mindig exoterm folyamat**. A felszabaduló hőt **adszorpciós hőnek** nevezzük. Ennek moláris értéke ( $\Delta_{ad} H_m$ ) fizikai adszorpciónál általában nagyobb, mint a kondenzációs

<sup>1</sup> Ez összemérhető egy futballpálya területével.

hő. Például a nitrogén gáz vas felületen történő adszorpciójának hője  $-10$  kJ/mol. Kondenzációs hője:  $-5,7$  kJ/mol. Kemisorpciónál a hő effektus sokkal nagyobb, elérheti a  $-150$  kJ/mol értéket is.

Az adszorpciós egyensúlyt adott hőmérsékleten és nyomáson az  $n_{sp}$  **fajlagosan megkötött adszorbátum** mennyiségével jellemezhetjük. A fajlagos érték egyaránt vonatkozhat felület-, vagy tömegegységre. Adott hőmérsékleten az egyensúlyi fajlagosan adszorbeált mennyiség és a gáz-, vagy gőz nyomása közötti kapcsolatot a **adszorpciós izoterma** jellemzi. Ez lehet a fajlagosan adszorbeált mennyiség nyomástól való függése:  $n_{sp} = f(p)$ . Gőzöknél a nyomás helyett igen gyakran a  $p_r$  relatív nyomást adják meg, ami a  $p$  tényleges nyomásnak és a  $p^*$  telített gőznyomásnak a hányadosa ( $p/p^*$ ).

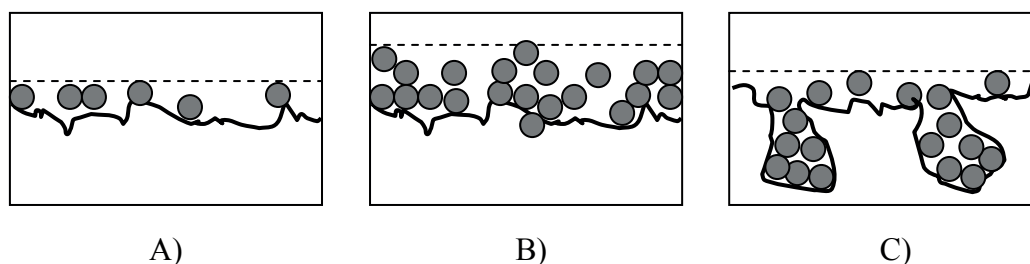


**9.1.2 ábra:** Az adszorpciós izotermák leggyakrabban előforduló típusai A koordináta rendszerek ordinátájára a fajlagosan adszorbeált mennyiséget, míg az abszcisszára a nyomást mérjük fel. A római számok jelzik az izoterma típusát.

Az adszorpciós izotermák igen változatosak lehetnek. Az izotermákat a IUPAC<sup>2</sup> hat típusba sorolta. Ezeket a típusokat mutatja a 9.1.2 ábra. Az adszorpciós izotermák alakjából következtetéseket vonhatunk le az adszorbens pórusszerkezetére, a felületi kölcsönhatások erősségére, valamint bizonyos feltételek mellett a fajlagos felület nagyságára. Az izotermák értelmezése leegyszerűsített termodinamikai modellek segítségével történik. Ezekről a következő fejezetekben lesz szó. A legfontosabb izoterma egyenleteket az 9.1 Táblázatban foglaljuk össze.

<sup>2</sup> IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

A felületi borítottság alapján megkülönböztethetünk **monomolekulás** adszorpciót, **többrétegű** adszorpciót és **kapilláris kondenzációval** együtt járó adszorpciót.



**9.1.3 ábra:** Monomolekulás (A) és többrétegű (B) adszorpció, valamint kapilláris kondenzáció (C) sematikus ábrázolásban.

Az adszorpció jellege kiolvasható az adszorpciós izotermák alakjából (lásd 9.2.2 ábra). Az I. típusú izotermánál a fajlagosan adszorbeált mennyiség a nyomás növekedésével igen gyorsan határértékhez tart. Ezt az izotermát, amely a monomolekulás adszorpció tipikus velejárója, **Langmuir-izotermának** nevezzük. Az I. típusú izoterma viszonylag kis felületű mikropórusos anyagokra jellemző. Aktívszenek, zeolit alapú molekulaszűrők és pórusos oxidok adszorpciós viselkedése jellemezhető ezzel az izotermával.

A II. típusú, többnyire szigmoid alakú izotermák, a többrétegű adszorpciót jellemzik. Nagyméretű pórusokat (makropórusos adszorbens), vagy pórusokat egyáltalán nem tartalmazó anyagok, mint pl. pigmentek, cementek és agyagásványok gáz adszorpciója tartozik ebbe a csoportba.

A III. típusú izoterma ritkán fordul elő. A vízgőz adszorpciója tiszta, nem pórusos szeneken jellemezhető ezzel.

A IV. és az V. típusú izoterma mezopórusos anyagokon történő adszorpciót jellemzi. A telítési szakasz a **kapilláris kondenzáció** következménye. A fajlagosan adszorbeált mennyiség értéke a pórustérfogattal hozható kapcsolatba.

A VI. többlépcsős izoterma többrétegű adszorpcióra utal. Az adszorpciós izoterma jellegéből következtetéseket vonhatunk le az adszorbátum molekulái és az adszorbens felülete közötti kölcsönhatás erősségére. Az I., II. és IV. típusú izotermák erős kölcsönhatású adszorpciós folyamatot írnak le, míg a III. és az V. izotermák a gyenge molekuláris kölcsönhatásokat jellemezznek.

### 9.1.1 Az adszorpció egyensúly

Vizsgáljuk meg izoterm körülmények között az adszorpció egyensúlyt. Ennek feltétele az, hogy az adszorbátumban lévő komponensek kémiai potenciáljának egyezése az adszorpció réteg,  $\mu_i^a$  és a gázfázis (vagy gőzfázis)  $\mu_i^V$ , között. Ha a gáz- (gőz-) fázis egykomponensű, akkor a termodinamikai egyensúly feltétele:

$$\mu^a(T, p) = \mu^V(T, p) \quad (9.1.1)$$

ahol  $a$  index az adszorbátumra, a  $V$  index pedig az adszorptívumra vonatkozik.

Ha megváltoztatjuk a hőmérsékletet, vagy az adszorptívum nyomását, akkor új egyensúly áll be. A (9.1.1)-es azonosság csak úgy maradhat érvényben, ha mind az adszorpció rétegben, mind pedig a gázban, vagy gőzben a kémiai potenciál azonos mértékben változik.

$$d\mu^a(T, p) = d\mu^V(T, p) \quad (9.1.2)$$

Egykomponensű rendszerben a kémiai potenciál a moláris szabadentalpiával egyezik meg, ezért a fenti összefüggés kémiai potenciál differenciális megváltozása (1.4.40) alapján:

$$d\mu^a(T, p) = V_m^a dp - S_m^a dT = V_m^V dp - S_m^V dT = d\mu^V(T) \quad (9.1.3)$$

A fenti összefüggés felírásánál kikötöttük a fajlagosan adszorbeált mennyiség ( $n_{sp}$ ) állandóságát. Rendezzük át a fenti egyenletet:

$$(V_m^V - V_m^a) dp = (S_m^V - S_m^a) dT \quad (9.1.4)$$

Ebből látszik, hogy az adszorptívum nyomásának megváltozása, ami együtt jár az adszorpció egyensúly eltolódásával a  $V_m^V - V_m^a > 0$  nagyságú moláris térfogatváltozás, valamint a  $S_m^V - S_m^a > 0$  nagyságú moláris entrópia változás hányadosától függ. Mivel a különbségképzésnél az adszorpció rétegből a tömbfázisba irányuló változást vettük figyelembe, ami a deszorpció irányát mutatja, ezért a  $\Delta_{de} V_m = V_m^V - V_m^a$  különbséget **moláris deszorpció térfogatnak**, a  $\Delta_{de} S_m = S_m^V - S_m^a$  különbséget pedig **moláris deszorpció entrópiának** nevezzük. A (9.1.4)-es egyenletet kifejezhetjük a deszorpció mennyiségek segítségével:

$$\left( \frac{dp}{dT} \right)_{n_{sp}} = \frac{\Delta_{de} S_m}{\Delta_{de} V_m} > 0 \quad (9.1.5)$$

Ez az összefüggés tehát azt adja meg, hogy azonos adszorbátum-koncentráció mellett hogyan függ össze az adszorptívum nyomása a hőmérséklettel (adszorpció izosztera).

Mivel a (9.1.5)-ös egyenlet jobb oldalán álló mindkét mennyiség pozitív előjelű, ebből következik, hogy az adszorptívum nyomása csak nőhet a hőmérséklet emelésekor. Ez más szavakkal azt jelenti, hogy a hőmérséklet növelése nem kedvez az adszorpciónak, viaszorítja azt.

Az egyensúlyi nyomás hőmérséklettől való függését az (9.1.5)-ös egyenlet integrálásával kaphatjuk meg. Az integrálást megnehezíti az, hogy mind a  $\Delta_{de}S_m$  moláris deszorpciós entrópia, mind pedig a  $\Delta_{de}V_m$  moláris deszorpciós térfogat nagysága függ a hőmérséklettől. A függés jellegének megállapítása céljából a kis nyomások tartományában az alábbi közelítéseket tehetjük:

- a) a gőz moláris térfogata sokkal nagyobb, mint az adszorbátumé ( $V_m^a \ll V_m^V$ ), ezért írhatjuk, hogy  $\Delta_{de}V_m \cong V_m^V$ .
- b) gőztér nyomása kicsi, ezért a tökéletes gázokra vonatkozó (1.1.1)-es gáztörvény alapján írhatjuk, hogy  $\Delta_{de}V_m \cong V_m^V = RT / p$

Ezen közelítések felhasználásával átírhatjuk a (9.1.5)-ös egyenletet.

$$\left( \frac{dp}{dT} \right)_{n_{sp}} = \frac{\Delta_{de}S_m}{\Delta_{de}V_m} \approx \frac{\Delta_{de}S_m}{V_m^V} \approx \frac{\Delta_{de}S_m}{RT} p \quad (9.1.6)$$

Adszorpciós egyensúlyban az adszorbátum és a gőzfázis kémiai potenciálja (moláris szabadentalpiája) megegyezik, ebből pedig az következik, hogy a moláris deszorpciós entrópiát kifejezhetjük a moláris deszorpciós entalpia és a hőmérséklet hányadosával.

$$\Delta_{de}S_m = \frac{\Delta_{de}H_m}{T} \quad (9.1.7)$$

Ennek figyelembevételével a gőznyomás hőmérsékletfüggésére az alábbi differenciál-egyenletet kapjuk:

$$\left( \frac{dp}{dT} \right)_{n_{sp}} = \frac{\Delta_{de}H_m}{RT^2} \cdot p \quad \Longrightarrow \quad \left( \frac{d \ln p}{dT} \right)_{n_{sp}} = \frac{\Delta_{de}H_m}{RT^2} \quad (9.1.8)$$

ahol  $\Delta_{de}H_m$  kalorikus jelentése: **differenciális deszorpciós hő**. Ennek a negatívját **differenciális adszorpciós hőnek** nevezzük:  $\Delta_{ad}H_m = -\Delta_{de}H_m$ . Ezeket a mennyiségeket a különböző hőmérsékleteken mért adszorpciós izotermákból határozhatjuk meg. Ha  $T_1$  és  $T_2$  hőmérsékleten ismerjük az adszorpciós izotermát, akkor az azonos fajlagosan adszorbeált mennyiséghez tartozó  $p_1$  és  $p_2$  egyensúlyi nyomásokból  $\Delta_{ad}H_m$  meghatározható. Ehhez meg kell oldanunk a (9.1.8)-as differenciál egyenletet. Ha feltételezzük, hogy a vizsgált hőmérséklet-tartományban a differenciális adszorpciós-, vagy deszorpciós hő állandónak tekinthető, akkor a Clausius-Clapeyron egyenlethez hasonló megoldás:

$$\left( \ln \frac{p_1}{p_2} \right)_{n_{sp}} = -\frac{\Delta_{de}H_m}{RT} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2} = \frac{\Delta_{ad}H_m}{RT} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2} \quad (9.1.9)$$



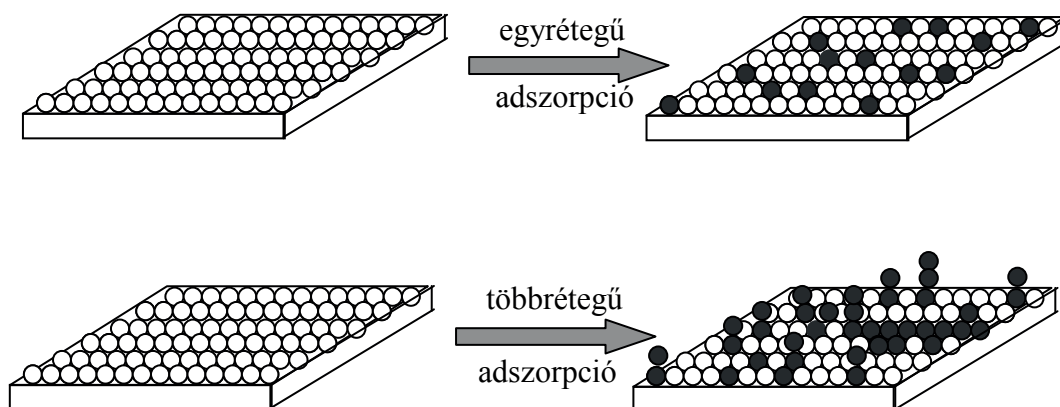
A kísérleti tapasztalatok szerint  $\Delta_{ad}H_m$  függ a felület borítottságától, legtöbbször csökken a borítottság növekedésével. Ez arra utal, hogy a felület energetikailag nem homogén. Kis borítottság esetén először a legnagyobb aktivitású helyeken megy végbe az adszorpció és így a felszabaduló hő is nagyobb, mint nagy felületi borítottságnál.

Több komponens jelenlétében az adszorpció szelektív. Az egyes komponensek a rájuk jellemző tulajdonságok szerint, első közelítésben a többtől függetlenül lépnek kölcsönhatásba a felülettel. Ez a szelektivitás az alapja a gázkromatográfiának.

### 9.1.2 Az adszorpció statisztikus termodinamikai leírása

Az adszorpciós réteg feletti nagy kiterjedésű környezet az adszorbátum  $T$  hőmérsékletét és  $\mu_a$  kémiai potenciálját állandó értéken tartja. Ezen feltételek miatt, az izoterm adszorpciós egyensúly leírására a 2.3.4 fejezetben ismertetett nagykanonikus állapotösszeget használjuk.

Tételezzük fel, hogy az egykomponensű gáz vagy a gőz molekulái olyan sík határfelületen helyezkednek el, amelyet aktív centrumok alkotnak. Az adszorptívum molekulái bármelyik aktív centrumhoz kötődhetnek.



#### 9.1.4. ábra: Az egyrétegű és többrétegű adszorpció statisztikus modellje

Az üres körök az aktív helyeket, a fekete körök meg az adszorptívum molekuláit jelöli

Az adszorbátum mennyiségének jellemzésére a  $\Theta_a$  **felületi borítottságot** használhatjuk. Ez megadja, hogy a felület hányad részét foglalják el az adszorbátum molekulái. Monomolekulás adszorpció esetén:  $0 \leq \Theta_a \leq 1$ . Ha a molekulák teljes mértékben lefedik a felületet, akkor  $\Theta_a = 1$ . Ha egyáltalán nincs adszorpció, akkor:  $\Theta_a = 0$ . Többrétegű adszorpciónál a felületi borítottság egynél nagyobb is lehet.

Jelöljük  $N_s$ -el a felület összes aktív helyének (aktív centrumainak) a számát. (Ezeket a 9.1.4-es ábra bal oldalán lévő üres körök jelzik.) Legyen  $N_a$  az adszorbátum molekulákkal lefedett aktív centrumok száma. (Ezeket a jobboldali ábrán lévő sötét körök jelzik.) A  $\Theta_a$  felületi borítottságot e két mennyiség hányadosa adja meg a:

$$\Theta_a = \frac{N_a}{N_s} \quad (9.1.10)$$

Az adszorpciós egyensúly leírásánál feltesszük, hogy

- az aktív centrumok energetikailag egyenértékűek,
- minden aktív centrum akár több molekulát is megköthet,
- az adszorbeált molekulák között nincs kölcsönhatás és
- az adszorpció valószínűsége független a szomszédos aktív helyek betöltöttségétől.

Határozzuk meg az adszorpciós rétegben lévő molekulák  $N_a$  számát. Állandó hőmérsékletű és kémiai potenciálú környezetben a határrétegben lévő molekulák számát - a (2.3.59)-es egyenlet alapján - az adszorpciós réteg  $\Omega_{ad}$  nagykanonikus állapotösszegéből határozhatjuk meg.

$$N_a = k_B T \left( \frac{\partial \ln \Omega_{ad}}{\partial \mu^a} \right)_{T,V} \quad (9.1.11)$$

ahol  $\mu^a$  az adszorbátum kémiai potenciálja, amit a statisztikus leírás miatt egyetlen molekulára vonatkoztatunk. Használjuk ki az egyensúly (9.1.1)-es feltételét és az adszorpciós réteg kémiai potenciálja helyett a vele egyensúlyban lévő ideálisnak tekintett gáz vagy gőz kémiai potenciálját írhatjuk<sup>1</sup>:

$$\mu^a(T, p) = \mu^V(T, p) = \mu^o + k_B T \ln p \quad (9.1.12)$$

Gőzöknél a kondenzáció miatt a nyomás nem növelhető tetszőleges mértékben, mivel a telített gőz  $p^*$  nyomásánál megindul a kondenzáció. A nyomás ezért csak a  $p < p^*$  tartományon belül változtatható.

A (9.1.11)-es és (9.1.12)-es egyenletek összevetéséből az adszorbeálódott molekulák mennyiségére kapjuk, hogy

$$N_a = k_B T \left( \frac{\partial \ln \Omega_{ad}}{\partial \mu^a} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial \ln \Omega_{ad}}{\partial \ln p} \right)_{T,V} = p \left( \frac{\partial \ln \Omega_{ad}}{\partial p} \right)_{T,V} \quad (9.1.13)$$

Ha a felület  $N_s$  számú, egymástól független helyén történik meg az adszorpció, akkor az adszorpciós réteghez tartozó  $\Omega_{ad}(T, V, \mu^a)$  nagykanonikus állapotösszeget az  $\Omega_1(T, V, \mu^a)$  egyedi centrumok nagykanonikus állapotösszegének a segítségével határozhatjuk meg. Mivel minden egyes centrum állapotához a többi adszorpciós centrum bármely állapota tartozhat, ezért  $\Omega_{ad}(T, V, \mu^a)$ -t az egyedi centrumok állapotösszegének szorzata adja meg.  $N_s$  számú aktív hely esetén:

$$\Omega_{ad}(T, V, \mu^a) = \Omega_1^{N_s} \quad (9.1.14)$$

Helyettesítsük be a fenti egyenletet a (9.1.13)-as összefüggésbe, majd képezzük  $N_s$  és  $N_a$  hányadosát, a felületi borítottságot.

$$\Theta_a = \frac{N_a}{N_s} = p \cdot \left( \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial p} \right)_{T,V} \quad (9.1.15)$$

<sup>1</sup> Ha reális gáznak tekintjük az adszorptívumot, akkor a nyomás helyett a fugacitást használhatjuk.

A felületi borítottságot meghatározhatjuk egyetlen adszorpciós helyhez tartozó  $\Omega_1(T, V, \mu^a)$  nagykanonikus állapotösszegeből. Ez utóbbi pedig a 2.3.55-ös összefüggés szerint az aktív helyhez tartozó  $z_{ad,1}(s, T)$  állapotösszeg és Gibbs-faktor szorzatának összegzése adja.

$$\Omega_1(T, V, \mu) = \sum_s z_{ad}(s, T) \cdot \exp\left(\frac{\mu^a \cdot s}{k_B T}\right) \quad (9.1.16)$$

Az összegzést az adott aktív helyhez tartozó  $s$  állapotjelző szerint kell elvégezni. Ha a hely nincs betöltve, akkor  $s = 0$ , monomolekulás borítottság esetén  $s = 1$ , többretegű adszorpciónál  $s$  az adott helyen lévő molekularétegek számát adja meg. A Gibbs-faktorban az adszorbátum kémiai potenciálját a (9.1.11)-es összefüggés alapján kifejezhetjük a gőztér nyomásával:

$$\exp\left(\frac{\mu^a \cdot s}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{(\mu^o + k_B T \ln p) \cdot s}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{\mu^o \cdot s}{k_B T}\right) \cdot p^s \quad (9.1.17)$$

Ezt figyelembe véve az  $\Omega_1(T, V, \mu^a)$  nagykanonikus állapotösszegre kapjuk, hogy

$$\Omega_1(T, V, \mu^a) = \sum_s z_{ad}(s, T) \cdot \exp\left(\frac{\mu^o \cdot s}{k_B T}\right) \cdot p^s \quad (9.1.18)$$

Ha  $\mu^o$  értékét önkényesen zérusnak vesszük<sup>2</sup>, akkor a fenti egyenlet egyszerűbb alakban írható:

$$\Omega_1(T, V, \mu^a) = \sum_s z_{ad}(s, T) \cdot p^s \quad (9.1.19)$$

Vizsgáljuk meg először a felületi réteget. Ebben a rétegben egyetlen adszorpciós hely  $z_{ad,1}(s, T)$  állapotösszegének meghatározásához a (2.3.68)-as összefüggés szerint két mennyiségre van szükségünk: az egyik azon  $W(N_a, N_s)$  lehetőségek száma, ahányféleképpen  $N_a$  egyforma molekulát  $N_s$  számú aktív centrumra el lehet helyezni. A másik mennyiség az adszorpciós energiát tartalmazó Boltzmann-faktor. E két mennyiség szorzata adja meg  $z_{ad,1}(s, T)$ -t. Ha az adszorbátum minden egyes molekulájának megkötődésekor  $\varepsilon_a$  nagyságú energia szabadul fel, akkor az állapotösszeg a (2.3.68)-as definíció szerint:

$$z_{ad,1}(s, T) = W(N_a, N_s) \exp\left(\frac{-\varepsilon_a}{k_B T}\right) \quad (9.1.20)$$

---

<sup>2</sup> Ezt megtehetjük, mivel a  $\mu^o$ -at tartalmazó exponenciális kifejezés konstans szorzót jelent  $\Omega_1(T, V, \mu^a)$ -ben. Ennek logaritmusában pedig olyan konstans összegeként van jelen, amely  $N_a$  meghatározásakor 9.2.12 alapján (a deriválás miatt) eltűnik.

Ahol  $W(N_a, N_s)$  értékét a 2.1 3 fejezetben ismertetett módon határozhatjuk meg. Ha az adszorbensen már  $N_a$  számú hely betöltött, akkor  $(N_s - N_a)$  a betöltetlen helyek száma. Az összes lehetséges sorrend a (2.1.9)-es összefüggés szerint:

$$W(N_a, N_s) = \frac{N_s!}{(N_s - N_a)! N_a!} \quad (9.1.21)$$

Megjegyezzük, hogy a második réteghez tartozó  $z_{ad,2}(s, T)$  állapotösszeget hasonló módon határozhatjuk meg, de itt már nem az  $\varepsilon_a$  adszorpciós energia szerepel a Boltzmann-faktorban, hanem az  $\varepsilon_k$  kondenzációs energia.

A továbbiakban két alapesetet vizsgálhatunk: a monomolekulás és a többretegű adszorpciót.

Monomolekulás adszorpciónál  $\Omega_1(T, V, \mu^a)$ -ben az összegzés  $s = 0$ -tól  $s = 1$ -ig megy, mivel az adott helyen vagy van molekula, vagy nincs. Ennek megfelelően a (9.1.18)-as egyenlet az alábbi formában írható:

$$\Omega_1(T, V, \mu^a) = z_{ad,1}(0, T) \cdot p^0 + z_{ad,1}(1, T) \cdot p^1 = z_{ad,1}(0, T) + z_{ad,1}(1, T) \cdot p \quad (9.1.22)$$

Többretegű adszorpciónál az összegzést az  $s_{\max}$  maximális rétegszámig kell elvégezni. Mivel  $s_{\max}$  értéke általában nem ismert, ezért az összegzést az alábbi végtelen sor adja meg.

$$\Omega_1(T, V, \mu) = z_{ad,1}(0, T) + z_{ad,1}(1, T) \cdot p + z_{ad,2}(2, T) \cdot p^2 + z_{ad,3}(3, T) \cdot p^3 + \dots \quad (9.1.23)$$

A következő fejezetekben külön vizsgáljuk meg az egy- és a többretegű adszorpciót.

### 9.1.2.1 A Langmuir-féle adszorpció izoterma

A továbbiakban vizsgáljuk meg a monomolekulás adszorpció Langmuir-féle modelljét. Eszerint az ideális gáz molekulái olyan sík határfelületen helyezkednek el, amelyet aktív centrumok alkotnak és az adszorbtívum molekulái bármely aktív centrumhoz kötődhetnek.

Az előző fejezetben megmutattuk, hogy a felületi borítottságot - (9.1.16) alapján - az egyetlen helyhez tartozó  $\Omega_1(T, V, \mu^a)$  nagykanonikus állapotösszeg segítségével határozhatjuk meg. Ez a mennyiség tartalmazza a  $z_{ad,1}(s, T)$  állapotösszegeket, ahogy azt a (9.1.22)-es összefüggés mutatja. Ebben az egyenletben  $z_{ad,1}(0, T)$  az üres hely ( $s=0$  és  $N_a = 0$ ) állapotösszege. Ennek meghatározásához használjuk ki azt, hogy  $W(0, N_s) = 1$ , és az „adszorpció energia” értéke zérus. A (9.1.21)-es összefüggés alapján írhatjuk, hogy  $z_{ad,1}(0, T) = 1$ . Az egyedi centrumok nagykanonikus állapotösszege (9.1.21) alapján :

$$\Omega_1(T, V, \mu^a) = 1 + z_{ad,1}(1, T) \cdot p \quad (9.1.24)$$

A (9.1.15)-ös egyenlet segítségével meghatározhatjuk a felületi borítottság nyomástól való függését:

$$\Theta_a = p \cdot \left( \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial p} \right)_{T, V} = \frac{z_{ad}(1, T) \cdot p}{1 + z_{ad}(1, T) \cdot p} \quad (9.1.25)$$

Ez az összefüggést a matematikai alakja az I. típusú ún. **Langmuir-féle izotermának**<sup>1</sup>. A fenti egyenlet írjuk át annak gyakrabban használt formájába:

$$\Theta_a = \frac{K_{ad} \cdot p}{1 + K_{ad} \cdot p} \quad (9.1.26)$$

ahol  $K_{ad} = z_{ad}(1, T)$ .

Vizsgáljuk meg az izotermát kis és nagy relatív nyomásoknál. A (9.1.26)-os izoterma egyenlet kis nyomásoknál ( $K_{ad} \cdot p \ll 1$ ) a **Henry-féle lineáris izoterma** egyenletet adja vissza:

$$\Theta_a \cong K_{ad} \cdot p \quad (9.1.27)$$

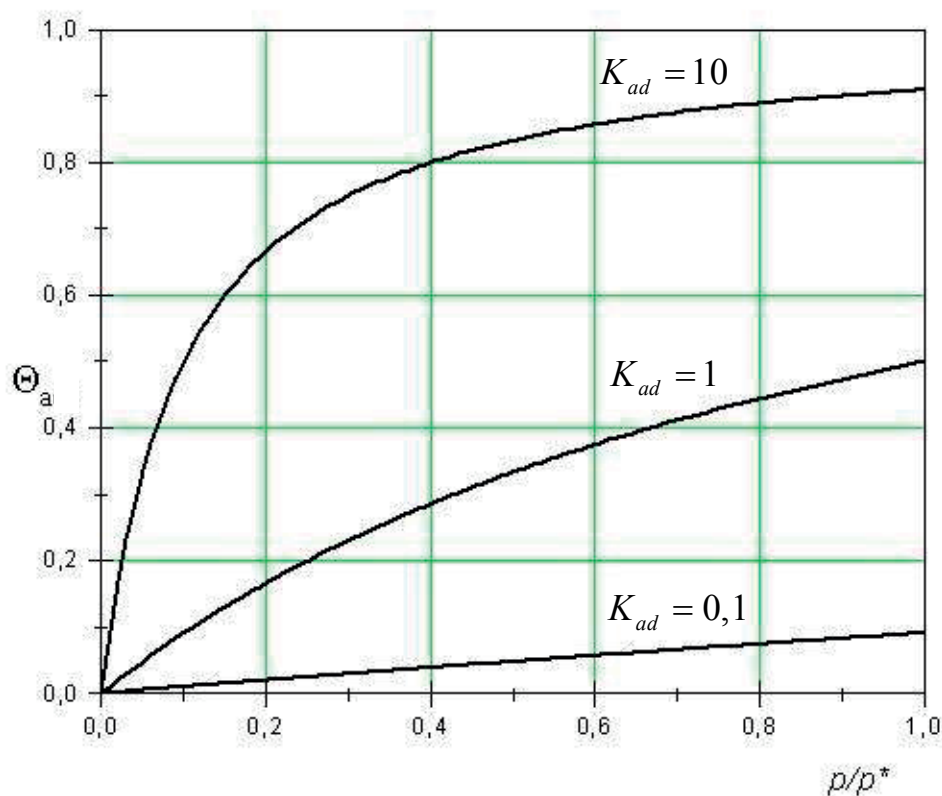
Nagy nyomásoknál ( $K_{ad} \cdot p \gg 1$ ) a Langmuir-izoterma a monomolekulás teljes borítottság ( $\Theta_a = 1$ ) határértékéhez tart. A Langmuir-izoterma alakját a  $K_{ad}$  mennyiség számértéke döntő módon befolyásolja mégpedig úgy, hogy a  $\Theta_a(p)$  adszorpció izoterma alakjának hőmérséklettől való függése  $K_{ad}$  értékétől függ. Tökéletes gázok adszorpcióját feltételezve a

<sup>1</sup> A Langmuir-féle adszorpció izoterma kinetikai megfontolások alapján is levezethető.

(2.3.41)-es, a (2.3.75)-ös, valamint a (9.1.24)-es egyenletek összevetéséből következik  $K_{ad} = z_{ad}(1, T)$  hőmérséklettől való függése.

$$z_{ad}(1, T) = \frac{1}{k_B T} \cdot \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{-3/2} \cdot \exp \left[ -\frac{\varepsilon_a}{k_B T} \right] \quad (9.1.28)$$

A fenti egyenlethől kiolvasható, hogy a hőmérséklet növelésével  $K_{ad} = z_{ad}(1, T)$  értéke csökken. E csökkenés következtében az adott nyomáshoz tartozó felületi borítottság is csökken, mivel a (9.1.28)-as egyenletben a számláló nagyobb mértékben csökken, mint a nevező. A **hőmérséklet növelése nem kedvez az adszorpciónak**, ahogy azt a (9.1.5)-ös fenomenológiai összefüggés is mutatja. A (9.1.25)-ös és (9.1.28)-as egyenletek összevetése a kísérleti adatokkal lehetővé teszi az  $\varepsilon_a$  adszorpciós energia meghatározását.



**9.1.6 ábra:** Langmuir izotermák alakja  $K_{ad}$  különböző értékei mellett.

A Langmuir-féle adszorpciós izoterma segítségével meghatározhatjuk az adszorbens **fajlagos felületét**. Ha ismerjük a monomolekulás borítottsághoz tartozó anyagmennyiséget, valamint az adszorptívum molekuláris helyigényét, akkor ezekből az adatokból a fajlagos felület nagysága meghatározható. Ennek érdekében célszerű a (9.1.26)-os egyenletet

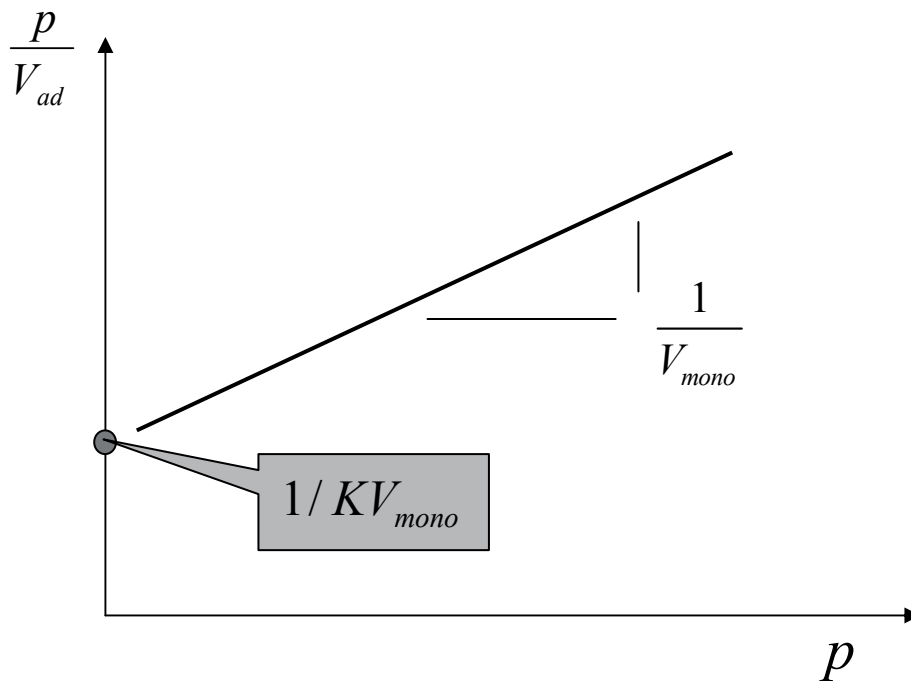
átrendezni. Jelentse  $V_{ad}$  az adszorbens egységnyi tömegén  $p$  nyomáson adszorbeálódott gáz térfogatát és  $V_{mono}$  azt a gáz térfogatot, amely az egységnyi tömegű adszorbens monomolekulás borításához szükséges. A felületi borítottság e két térfogat hányadosa.

$$\Theta_a = \frac{V_{ad}}{V_{mono}} \quad (9.1.29)$$

A közvetlenül mérhető térfogatokkal kifejezett Langmuir egyenletet célszerű az alábbi forma szerint linearizálni.

$$\frac{p}{V_{ad}} = \frac{1}{KV_{mono}} + \frac{p}{V_{mono}} \quad (9.1.30)$$

ahol  $K = K_{ad} / p^*$ . I-es típusú izoterma esetén, ha a mérhető  $p / V_{ad}$  mennyiséget ábrázoljuk a nyomás függvényében, akkor olyan egyenest kapunk, amelynek meredekségéből  $1/V_{mono}$ , a tengelymetszetéből pedig  $1/(KV_{mono})$  mennyiség meghatározható (9.1.7-es ábra).



**9.1.7 ábra:** A Langmuir-típusú adszorpciós izoterma linearizált alakja

Gázelegyek adszorpcióját az alábbi általánosított Langmuir-egyenlettel írhatjuk le.



$$\Theta_{a,i} = \frac{K_{ad,i} \cdot p_i}{1 + \sum_i (K_{ad,i} \cdot p_i)} \quad (9.1.31)$$

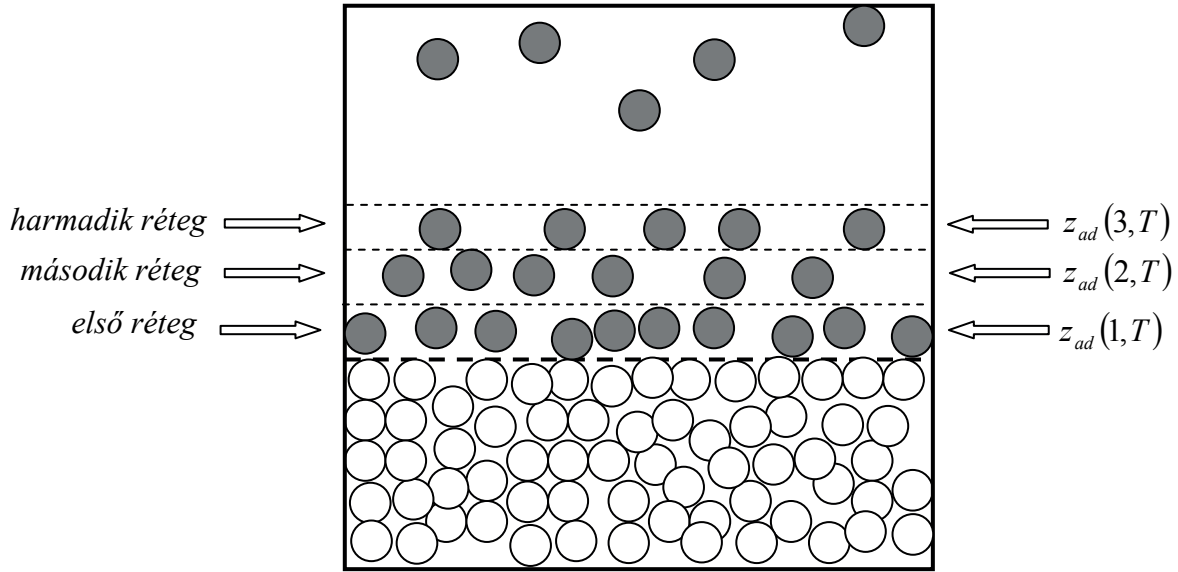
Gyakran előfordul, hogy az adszorpció során az adszorbátum molekulái disszociálnak. Ekkor a (9.1.26)-os összefüggés érvényét veszti. **Disszociatív adszorpció** esetén az izoterma jellege megváltozik, a nyomás helyett annak gyöke szerepel az egyenletben.

$$\Theta_a = \frac{K_{ad} \cdot p^{1/2}}{1 + K_{ad} \cdot p^{1/2}} \quad (9.1.32)$$

A Langmuir-féle adszorpciós modellel kapcsolatos legfontosabb kifogás azzal a leegyszerűsítő feltétellel kapcsolatos, hogy a differenciális adszorpciós hő ( $\varepsilon_a$ ) független a felület borítottságától. Ennek ellenére a (9.1.26)-os Langmuir-egyenlet sok I-es típusba sorolható kísérleti izotermát ír le helyesen. A 10. fejezetben - a ligandum egyensúlyok tárgyalásánál - látni fogjuk, hogy számos biokémiai egyensúly értelmezésére is alkalmas.

### 9.1.2.2 A többrétegű adszorpció elmélete és BET izoterma-egyenlet

Brunnauer, Emmet és Teller az adszorpció Langmuir-féle felfogását terjesztették ki többrétegű adszorpcióra. Feltételezték, hogy az adszorbátum több rétegből áll, valamint azt, hogy az első rétegnek kitüntetett szerepe van. Ez abból adódik, hogy csak ennek a rétegnek a molekulái érintkeznek az adszorbenssel, a többi réteg molekulái csak egymással érintkeznek. A tényleges adszorpciós hő csak az első adszorpciós réteg kialakulásakor szabadul fel. A távolabbi rétegekben a hőeffektus a rétegszámtól függetlenül megegyezik a molekulák kondenzációs hőjével.



9.1.8 ábra: Többrétegű adszorpció modellje

Többrétegű adszorpciónál a nagykanonikus állapotösszegben az összegzést az  $s_{\max}$  maximális rétegszámgig kell elvégezni. A (9.1.24)-es egyenlet alapján írhatjuk, hogy

$$\Omega_1(T, V, \mu) = 1 + z_{ad,1}(1, T) \cdot p + z_{ad,2}(2, T) \cdot p^2 + z_{ad,3}(3, T) \cdot p^3 + \dots + \quad (9.1.33)$$

Vegyük figyelembe azt, hogy a modell szerint a második rétegtől felfelé az egyes adszorpciós rétegek azonos tulajdonságúak, ezért írhatjuk hogy

$$z_{ad}(1, T) \neq z_{ad}(2, T) = z_{ad}(3, T) = z_{ad}(3, T) \quad (9.1.34)$$

Ha az első rétegbeli molekula állapotösszege  $z_{ad}(1, T)$ , a másodiké pedig  $z_{ad}(2, T)$  akkor a két rétegben a molekulák együttes állapotösszegét,  $z_2$ -t úgy kapjuk meg, hogy összeszorozzuk a két állapotösszeget  $z_2 = z_{ad}(1, T) \cdot z_{ad}(2, T)$  ugyanis az első réteg minden egyes állapotához a második réteg bármely állapota tartozhat. Az első három réteghez tartozó  $z_3$ -as állapotösszeget a

$$z_3 = z_2 \cdot z_{ad}(3, T) = z_{ad}(1, T) \cdot z_{ad}(2, T) \cdot z_{ad}(3, T) = z_{ad,1} \cdot z_{ad,2}^2 \quad (9.1.35)$$

szorzat adja meg, ahol  $z_{ad,1} = z_{ad}(1, T)$  és  $z_{ad,2} = z_{ad}(2, T) \cdot z_{ad}(2, T)$ . Ehhez hasonlóan belátható, hogy az első  $s$  réteghez tartozó  $z_s$  állapotösszeg:

$$z_s = z_{ad,1} \cdot z_{ad,2}^{s-1} \quad (9.1.36)$$

A (9.1.34)-es egyenlet alapján a nagykanonikus állapotösszeget az alábbi módon fejezhetjük ki az állapotösszegek segítségével:

$$\Omega_1(T, \mu) = 1 + z_{ad,1} \cdot p \cdot (1 + z_{ad,2} \cdot p + z_{ad,2}^2 \cdot p^2 + z_{ad,2}^3 \cdot p^3 \dots) \quad (9.1.37)$$

Mivel  $z_{ad,2} \cdot p < 1$ , a fenti egyenlet jobb oldalán a zárójelben egy végtelen sor elemeinek összege van, amit az alábbi módon adhatunk meg:

$$1 + z_{ad,2} \cdot p + z_{ad,2}^2 \cdot p^2 + z_{ad,2}^3 \cdot p^3 + \dots \cong \frac{1}{1 - z_{ad,2} \cdot p} \quad (9.1.38)$$

Az egyetlen molekula nagykanonikus állapotösszege tehát:

$$\Omega_1(T, \mu) = 1 + \frac{z_{ad,1} \cdot p}{1 - z_{ad,2} \cdot p} = \frac{1 + (z_{ad,1} - z_{ad,2}) \cdot p}{1 - z_{ad,2} \cdot p} \quad (9.1.39)$$

Most már elvégezhetjük a (9.1.15)-el kijelölt műveletet és megkapjuk a felületi borítottságot.

$$\Theta_a = p_r \cdot \left( \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial p_r} \right)_{T,V} = \frac{z_{ad,1} \cdot p}{[1 + (z_{ad,1} - z_{ad,2}) \cdot p] \cdot (1 - z_{ad,2} \cdot p)} \quad (9.1.40)$$

Vezessük be a két állapotösszeg hányadosára a  $K_{BET}$  mennyiséget.

$$K_{BET} = \frac{z_{ad,1}}{z_{ad,2}} \quad (9.1.41)$$

Ezt helyettesítsük be a (9.1.40)-es egyenletbe majd a (9.1.9)-es összefüggés felhasználásával és fejezzük ki az adszorbatum mennyiségét.

$$N_a = N_s \cdot \frac{K_{BET} \cdot z_{ad,2} \cdot p}{[1 - (1 - K_{BET}) \cdot z_{ad,2} \cdot p] \cdot (1 - z_{ad,2} \cdot p)} \quad (9.1.42)$$

A  $z_{ad,2}$  mennyiségnek szemléletes jelentése van. Ezt a második adszorpciós rétegre vonatkozó mennyiséget abból a feltételezésből határozhatjuk meg, hogy a rétegben lévő molekulák már nem a gáz fázis, hanem a kondenzált folyadék fázis tulajdonságait mutatják. Ez azt jelenti, hogy a rétegben lévő molekulák olyan gőzzel vannak egyensúlyban, amelynek nyomása a telített gőz  $p^*$  nyomása. Írjuk fel a termodinamikai egyensúly feltételét.

$$\mu_{ad,2} = \mu^o + k_B T \ln p^* \quad (9.1.43)$$

Mivel az adszorpciós réteg egykomponensű, ezért  $\mu_{ad,2}$  a hőmérséklet és a térfogat állandósága miatt, az egyetlen molekulára jutó szabadenergiával egyezik meg. Ez pedig a (2.3.29)-es összefüggés szerint kifejezhető az állapotösszeggel. Ennek megfelelően írhatjuk, hogy

$$\mu_{ad,2} = \mu^o + k_B T \ln p^* = A_{ad,2} = -k_B T \ln z_{ad,2} \quad (9.1.44)$$

$\mu^o$  értékét a 9.1.2 fejezetben leírt okok miatt továbbra is zérusnak vesszük. Ekkor a fenti egyenletből az következik, hogy

$$z_{ad,2} = \frac{1}{p^*} \quad (9.1.45)$$

Ezt behelyettesítve a (9.1.42)-es egyenletbe az eredmény:

$$N_a = N_s \cdot \frac{K_{BET} \cdot p_r}{[1 - (1 - K_{BET}) \cdot p_r](1 - p_r)} \quad (9.1.46)$$

Térjünk át moláris mennyiségekre, és fejezzük ki a fajlagosan adszorbeált mennyiséget ( $n_{sp} = N_a / (N_s N_{Av})$ ) a relatív nyomással::

$$n_{sp} = \frac{K_{BET} \cdot p_r}{[1 - (1 - K_{BET}) \cdot p_r](1 - p_r)} \quad (9.1.47)$$

A fenti összefüggést a szerzők nevének kezdőbetűi után röviden **BET- egyenletnek** nevezik . Az izoterma alakját a  $K_{BET}$  mennyiség értéke jelentősen befolyásolja, ahogy azt a 9.1.9 ábra is mutatja.

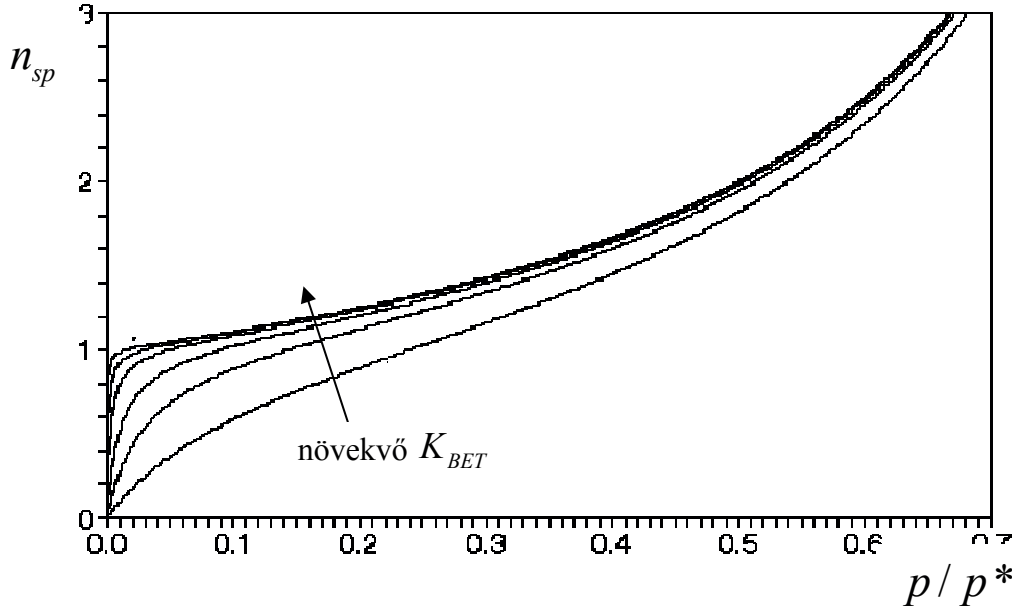
A BET-egyenlet  $K_{BET} \gg 1$  esetben, mérsékelt nyomásoknál ( $p < p^*$ ) visszaadja a Langmuir-egyenletet.

$$n_{sp} \cong \frac{K_{BET} \cdot p_r}{[1 + K_{BET} \cdot p_r]} \quad (9.1.48)$$

Egészen kis nyomásoknál  $K_{BET} \cdot p_r \ll 1$  pedig a Henry egyenletet.

$$n_{sp} \approx K_{BET} \cdot p_r \quad (9.1.49)$$

Nagy nyomásoknál a  $p \rightarrow p^*$  ( $p_r \rightarrow 1$ ) határesetben a fajlagosan adszorbeált mennyiség a kondenzáció miatt a végtelenhez tart ( $n_{sp} \rightarrow \infty$ ).



**9.1.9 ábra:** A BET-izotermák alakja  $K_{BET}$  különböző értékei mellett

Fejezzük ki a fajlagosan adszorbeált mennyiséget a gáz térfogattal. Jelentse  $V_{ad}$  az adszorbens egységnyi tömegén  $p$  nyomáson adszorbeálódott gáz térfogatát és  $V_{mono}$  azt a gáz térfogatot, amely az egységnyi tömegű adszorbens monomolekulás borításához szükséges. A fajlagosan adszorbeálódott mennyiség e két térfogat hányadosa.

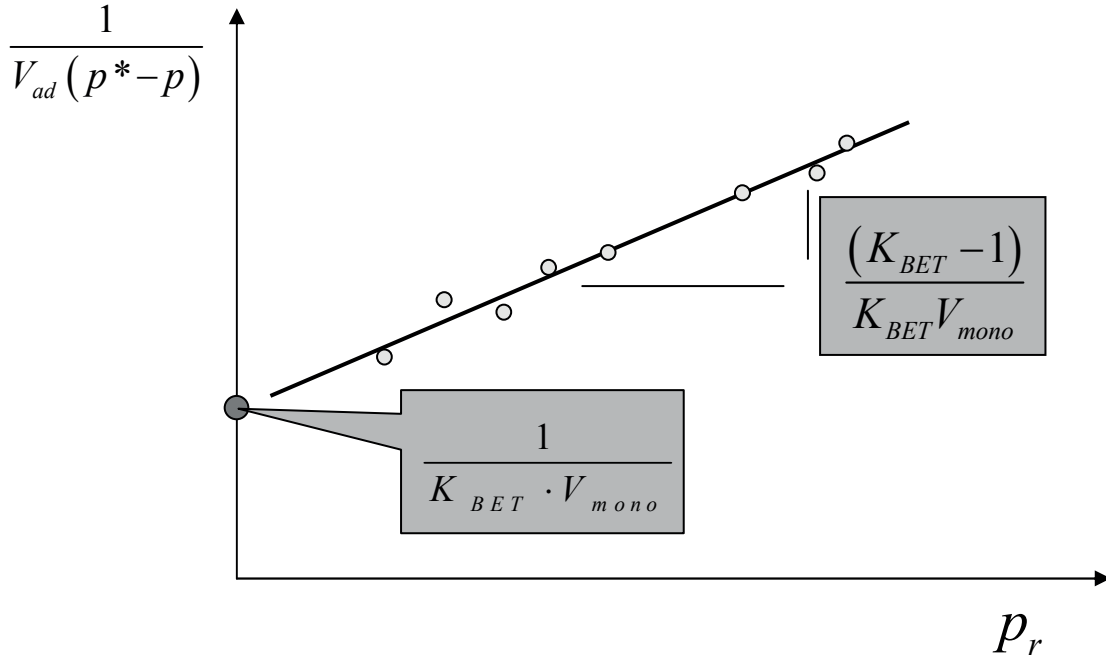
$$n_{sp} = \frac{V_{ad}}{V_{mono}} \quad (9.1.50)$$

A (9.1.47)-es BET-egyenletet gyakran írják fel az alábbi linearizált formában:

$$\frac{1}{V_{ad}(p^* - p)} = \frac{1}{K_{BET} \cdot V_{mono}} + \frac{(K_{BET} - 1)}{K_{BET} \cdot V_{mono}} \cdot \frac{p}{p^*} \quad (9.1.51)$$

Ha a kísérletekkel meghatározott  $1/V_{ad}(p^* - p)$  mennyiséget ábrázoljuk a  $p_r$  relatív nyomás függvényében, akkor olyan egyenest kapunk, amelynek meredekségéből

$(K_{BET} - 1)/K_{BET} \cdot V_{mono}$ , a tengelymetszetéből pedig  $1/(K_{BET} V_{mono})$  mennyiség határozható meg. Ezt mutatja a 9.1. 9 ábra.



**9.1.9 ábra:** A BET izotermaegyenlet linearizált formája

A BET-egyenletben szerepelő  $K_{BET}$  mennyiség értékét az egyes rétegekhez tartozó állapotösszegek hányadosa adja meg:  $K_{BET} = z_{ad,1} / z_{ad,2}$ . Mindkét állapotösszeget két mennyiség szorzata. Az egyik azon  $W(N_a, N_s)$  lehetőségek száma, ahányféleképpen  $N_a$  egyforma molekulát  $N_s$  számú aktív centrumra el lehet helyezni. Ez nem különbözik a két rétegben. A másik mennyiség az energiával felírt Boltzmann-faktor. Az első rétegben az adszorbatum minden egyes molekulájának megkötődésekor  $\varepsilon_a$  nagyságú energia szabadul fel. Az állapotösszeg a (2.3.10)-es definíció szerint:

$$z_{ad,1}(s, T) = W_1(N_a, N_s) \exp\left(\frac{-\varepsilon_a}{k_B T}\right) \quad (9.1.52)$$

A második rétegnél már nem adszorpciós energia számít, mivel a modell szerint a második réteg kondenzációval kerül az elsőre. A második réteghez tartozó állapotösszegben a  $\varepsilon_k$  kondenzációs energia van.

$$z_{ad,2}(s, T) = W_2(N_a, N_s) \exp\left(\frac{-\varepsilon_k}{k_B T}\right) \quad (9.1.53)$$

Mivel a két réteg egymástól függetlenül épülhet ki, a termodinamikai valószínűség értéke a két rétegben megegyezik:  $W_1(N_a, N_s) = W_2(N_a, N_s)$ . Ebből következik, hogy a (9.1.40)-as  $BET$  egyenletben a  $K_{BET}$  mennyiség:

$$K_{BET} = z_{ad,1} / z_{ad,2} = \exp \left[ \frac{\varepsilon_k - \varepsilon_a}{k_B T} \right] \quad (9.1.54)$$

$K_{BET}$  értéke tehát az adszorpciós- és a kondenzációs energiák különbségétől függ.

### 9.1.3 Izoterma egyenletek összefoglalása

Az adszorpciós jelenségek igen szerteágazóak, bonyolultságuk nem teszi lehetővé a minden fontos részletre kiterjedő elméleti tárgyalást. Ma még nem áll rendelkezésre olyan elméleti modell, amely valamennyi izotermát a teljes relatív nyomás tartományában le tudná írni. A különböző modellek az egyes izoterma típusok egy-egy tartományára illeszthetők jól. A 9.1 Táblázatban foglaljuk össze – a teljesség igénye nélkül - a leggyakrabban használt izotermaegyenleteket.

**9.1. Táblázat:** Leggyakrabban használt izotermaegyenletek A táblázatban  $p^*$  a telített gőz nyomását jelenti. Megjegyezzük, hogy a különböző izoterma egyenletekben szereplő  $K$  és  $K_{ad}$  konstansoknak más és más az értéke.

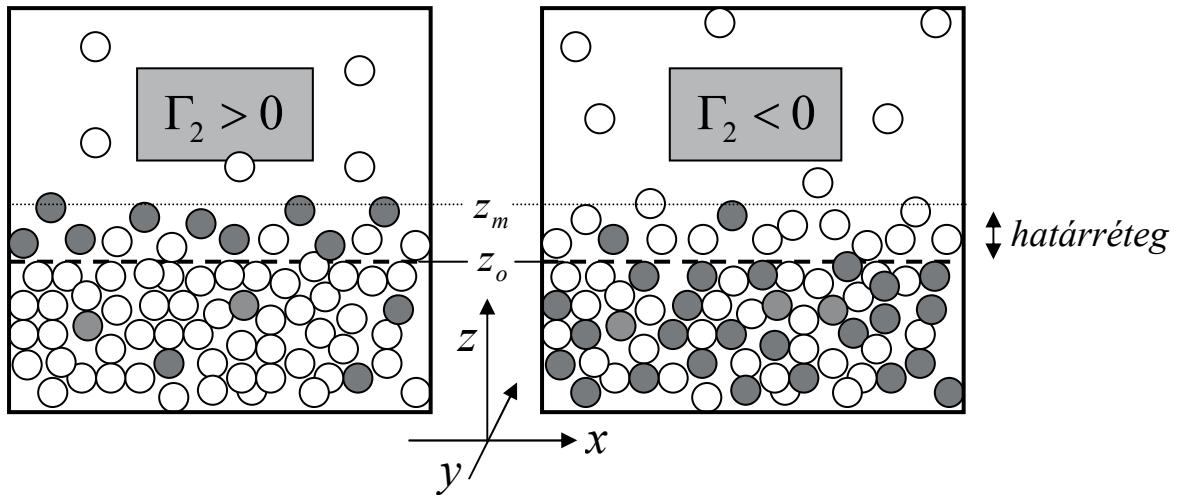
név	izoterma egyenlet	feltételek
Henry-izoterma	$\Theta_a = K \cdot p$	Kétdimenziós ideális gáz, kis nyomásnál
Langmuir-izoterma	$\Theta_a = \frac{K_{ad} p}{1 + K_{ad} p}$	Monomolekulás borítottság, a molekulák csak a felülettel léphetnek kölcsönhatásba.
BET-izoterma	$n_{sp} = \frac{K \cdot (p / p^*)}{[1 - (p / p^*)] \cdot [1 - (1 - K)(p / p^*)]}$	Többrétegű adszorpció kétdimenziós reális gázzal
Freundlich-izoterma	$n_{sp} = K \cdot p^\alpha \quad (\alpha \neq 1)$	Az adszorpciós entalpia logaritmikusan függ $\Theta_a$ -tól
Fowler-izoterma	$K_{ad} p = \frac{\Theta_a}{1 - \Theta_a} \cdot \exp(-k \cdot \Theta_a)$	Egymással is kölcsönható molekulák, monomolekulás borítottság és az adszorpciós entalpia lineáris függ $\Theta_a$ -tól
Hill-de Boer izoterma	$K_{ad} p = \frac{\Theta_a}{1 - \Theta_a} \cdot \exp\left(\frac{\Theta_a}{1 - \Theta_a} - k \cdot \Theta_a\right)$	Kétdimenziós reális gáz, mobilis adszorbátum molekulákkal
Tóth-izoterma	$\Theta_a = \frac{(\chi_o)^{1/t} (p / p^*)}{[(\chi_o - 1) + (p / p^*)^t]^{1/t}}$	$\chi_o$ a telített gőz nyomásától függő paraméter és $(0 < t < 1)$



Oldatok esetében a viszonyok bonyolultabbak, mint a gázadszorpciónál, mert mind az oldott anyag, mind pedig az oldószer adszorbeálódhat a felületen. Az elegyadszorpció számos vonatkozásban különbözik a gázadszorpciótól. Az egyik leglényegesebb különbség az, hogy míg a gázoknál az adszorpció több rétegű lehet, addig oldatoknál és elegyeknél csak monomolekuláris adszorpcióról beszélhetünk. A másik lényeges különbség a felületi borítottságban van. Míg gázoknál  $\Theta_a \leq 1$ , addig elegyeknél a borítottság mindig teljes  $\Theta_a = 1$ . Az adszorpció kolloid diszperziók stabilitásában, az elválasztás technikában, valamint a heterogén katalízisben játszik alapvető szerepet.

## 9.2 Oldatok felületi rétegének és felületi feszültségének kapcsolata

A folyadék-gőz határfelület, mint minden más határfelület, az erre merőleges irányban anizotróp tulajdonságokat mutat. Ez az anizotrópia annak a következménye, hogy a két érintkező fázisban különbözőek a molekuláris kölcsönhatások. Ennek egyik megnyilvánulása a felületi feszültség, a másik pedig az **adszorpció**. A felületi feszültség nem választható el élesen az adszorpciótól, mert a határfelület szerkezete és összetétele meghatározza a felület energetikai viszonyait. A két-, vagy többkomponensű rendszerek valamely határfelületén bekövetkező koncentrációváltozást adszorpciónak nevezzük. Oldatoknál, ha az oldott anyag koncentrációja a határrétegben nagyobb, mint az oldat belsejében, akkor **pozitív adszorpció**ról beszélünk. Emellett előfordulhat az is, hogy a felületi réteg az oldott anyagban elszegényedik. Ez az eset felel meg a **negatív adszorpciónak**. Mivel folyadékoknál a valóságos felület megegyezik a látható felülettel, ami habképző folyadékokat leszámítva nem túl nagy, ebből következik, hogy a folyadékok felszínén adszorbeált anyagmennyiség abszolút értéke rendszerint igen kicsi. Ez a kis mennyiségű **adszorbátum** azonban rendkívül jelentős változásokat idézhet elő a felületi feszültségben és más felületi tulajdonságokban is. A továbbiakban oldatoknál vizsgáljuk a folyadék-gőz határfelület és a felületi feszültség kapcsolatát. Az oldószerre vonatkozó mennyiségeket 1-es indexszel, az oldott anyagra vonatkozót pedig 2-es indexszel jelöljük



**9.2.1 ábra:** Pozitív és negatív adszorpció folyadék-gőz határrétegben. A szürke színnel megjelölt körök az oldott anyag molekuláit jelölik, a világos körök meg az oldószerét.

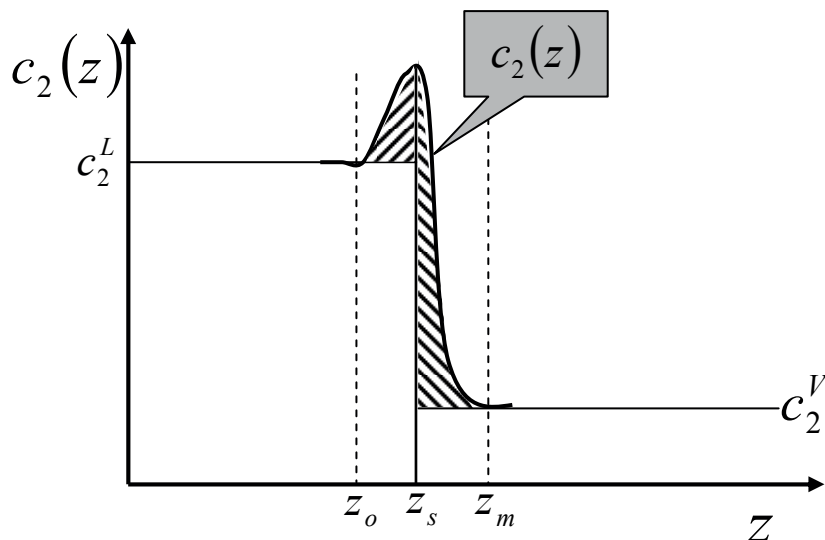
A határrétegben az extenzív mennyiségeket azok átlagával helyettesítjük. A 9.2.2 ábrán az adszorbátum koncentrációjának helyfüggését mutatjuk be. Az adszorbeált mennyiséget a  $\Gamma_2$  **felületi többlet koncentráció**val jellemezzük. Ez nem térfogategységre, hanem egységnyi felületre vonatkozó többlet anyagmennyiség, amelynek definíciója:

$$\Gamma_2 = A_s^o \int_{z_o}^{z_s} [c_2(z) - c_2^L] dz + A_s^o \int_{z_s}^{z_m} [c_2(z) - c_2^V] dz \quad (9.2.1)$$

$A_s^o$  az egységnyi felületet jelöli.

ahol  $c_2^L$  és  $c_2^V$  az oldott anyag moláris koncentrációja a folyadékfázisban és a gőzfázisban,  $c_2(z)$  pedig a koncentrációja a hely függvényében. Az integrálás a folyadékfázis felől ( $z_o$ ), a gőzfázis kezdetéig ( $z_m$ ) tart. A  $z < z_o$  és  $z > z_m$  tartományban az integrál értéke zérus.

A (9.2.1)-es integrál azt fejezi ki, hogy valamely komponensből a határrétegben az oldatfázishoz képest több, vagy kevesebb van.



**9.2.2 ábra:** Az oldott anyag koncentrációjának változása a hely függvényében pozitív adszorpciónál. Az  $n_i^\sigma$  többletmennyiség a besatírozott területből határozható meg.

Mivel a koncentráció-eloszlást az esetek nagy többségében nem ismerjük, továbbá a folyadék és a gőz fázist elválasztó felület  $z_s$  helyét sem, ezért  $\Gamma_2$ -t más módon kell meghatároznunk.

Tegyük fel, hogy a határrétegben  $n_1^S$  mól oldószer mellett,  $n_2^S$  mól oldott anyag van, az oldat pedig  $n_1^L$  mól oldószert és  $n_2^L$  mól oldott anyagot tartalmaz. Határozzuk meg azt, hogy ugyanolyan mennyiségű oldószer mellett mennyi oldott anyag van a határrétegben és mennyi az oldatban. E két mennyiség különbsége jellemzi majd az adszorpció mértékét.

Az oldatban egy mól oldószerre  $n_2^L/n_1^L$  mól oldott anyag jut. Ha az adszorpciós réteg összetétele megegyezne az oldat összetételével, akkor a határrétegben az  $n_1^S$  mól oldószerre éppen  $n_1^S \frac{n_2^L}{n_1^L}$  mól oldott anyag jutna. Az adszorpció miatt a határrétegben lévő anyag  $n_2^S$  mennyisége ennél több is, meg kevesebb is lehet. Ezt az eltérést nevezzük az  $n_i^\sigma$  **többletmennyiségnek**:

$$n_2^\sigma = n_2^S - n_1^S \frac{n_2^L}{n_1^L} \quad (9.2.2)$$

Ha ennek egységnyi felületre vonatkoztatott értékét vesszük, akkor megkapjuk a (9.2.1)-el definiált felületi többletkoncentrációt.

$$\Gamma_2 = \frac{n_2^\sigma}{A_s} = \frac{1}{A_s} \left( n_2^S - n_1^S \frac{n_2^L}{n_1^L} \right) \quad (9.2.3)$$

ahol  $A_s$  a határfelület nagyságát jelöli.

Ha egy komponens feldúsul a határfelületen, akkor  $\Gamma_2 > 0$ . Ha a fázis belsejében nagyobb a koncentráció, akkor  $\Gamma_2 < 0$ . A  $\Gamma_2 = 0$  nem azt jelenti, hogy az illető anyag nincs a határfelületen, hanem azt, hogy a határfelületen a koncentráció éppen megegyezik a fázis belsejében lévő koncentrációval.

A határfelület összetétele meghatározza az energetikai viszonyokat, így a (határ)felületi feszültség értékét is. A továbbiakban ezt a kapcsolatot vizsgáljuk.

Tekintsünk egy levegővel érintkező  $G^L$  szabadentalpiájú oldatot, Az  $L$  index a folyadékfázisra (oldatra), az  $S$  pedig a határrétegre (surface layer) utal. A határréteget tekintsük önálló, homogén fázisnak, amelynek  $G^S$  szabadentalpiája a  $\gamma$  felületi feszültség és az  $A_s$  felületnagyság szorzatát is tartalmazza. Ha az oldat koncentrációja a határréteg rovására megváltozik, akkor szabadentalpiájuk is változik. Izoterm, izobár körülmények között ez a változás

$$dG_{T,p}^L = \mu_1 dn_1^L + \mu_2 dn_2^L \quad (9.2.4)$$

$$dG_{T,p}^S = \mu_1 dn_1^S + \mu_2 dn_2^S + \gamma dA_s \quad (9.2.5)$$

Mivel egyensúlyban a folyadékban és a határrétegben az azonos minőségű komponensek kémiai potenciálja megegyezik, ezért nem különböztetjük meg ezeket. A fenti két összefüggéshez hozzárendelhetjük a nekik megfelelő (1.2.70)-es Gibbs-Duhem egyenleteket.

$$n_1^L d\mu_1 + n_2^L d\mu_2 = 0 \quad (9.2.6)$$

$$n_1^S d\mu_1 + n_2^S d\mu_2 + A_s d\gamma = 0 \quad (9.2.7)$$

Vonjuk össze a fenti egyenleteket. Ekkor a felületi feszültség megváltozására kapjuk, hogy

$$d\gamma = -\frac{1}{A_s} \left( n_2^S - n_1^S \frac{n_2^L}{n_1^L} \right) d\mu_2 \quad (9.2.8)$$

Vizsgáljuk meg a zárójeles kifejezés jelentését. Vegyük észre, hogy ez nem más, mint az oldott anyag mennyiségének az oldószerhez viszonyított többlete a határrétegben. A (9.2.3)-as és (9.2.8)-as egyenletek összevetéséből következik a felületi feszültség változásának és a felületi réteg koncentrációjának a kapcsolata:

$$\left( \frac{d\gamma}{d\mu_2} \right)_{T,p} = -\Gamma_2 \quad (9.2.9)$$

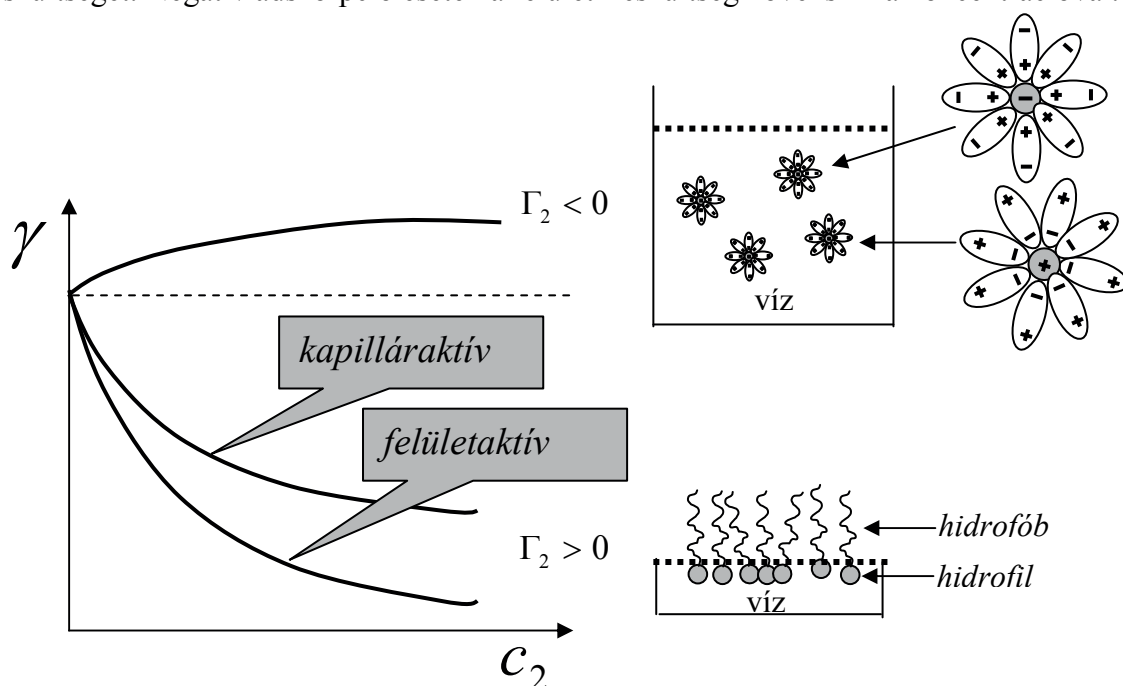
A kémiai potenciál megváltozását kifejezhetjük a (6.4.1)-es összefüggéssel definiált aktivitás segítségével:

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln a_2} = -\frac{a_2}{RT} \frac{d\gamma}{da_2} \quad (9.2.10)$$

A híg oldatok közel ideálisan viselkednek, ezért az aktivitást a koncentrációval helyettesíthetjük:

$$\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \frac{d\gamma}{da_2} \cong -\frac{c_2}{RT} \frac{d\gamma}{dc_2} \quad (9.2.11)$$

A fenti összefüggést **Gibbs-féle izotermaegyenletnek** nevezik az irodalomban. Ez a határréteg koncentrációja és a felületi feszültség közötti összefüggést mutatja. Ebből kiolvasható, ha az oldott anyagnak pozitív az adszorpciója, akkor az csökkenti a felületi feszültséget. Negatív adszorpció esetén a felületi feszültség növekszik a koncentrációval.



**9.2.3 ábra:** A felületi feszültség változása az oldott anyag koncentrációjának függvényében

Az adszorpció előjelét és mértékét a komponensek polaritásviszonyai határozzák meg. Vizes oldatoknál az erősen hidratálódó anyagok, mint például szervesetlen elektrolitok, inkább a vizes fázisban helyezkednek el. Számukra kedvezőtlen az olyan határfelület, amelyiknek egyik fele (a levegő irányába mutató) apoláris. Ezért ezekre az anyagokra a negatív adszorpció jellemző és oldataik felületi feszültsége a koncentráció növelésével enyhén növekszik. Olyan molekulák számára, amelyek egyaránt tartalmaznak poláris és apoláris csoportokat, a pozitív adszorpció a kedvező. A molekula apoláris része ugyanis a levegő felé irányítottan, míg a poláris része a vizes fázisban helyezkedik el. A határréteg feldúsul az ilyen anyagokban, és az oldat felületi feszültsége nagymértékben csökken. A poláris és apoláris csoportokat egyaránt tartalmazó anyagokat **kapilláraktív** anyagoknak nevezzük. Azokat a kapilláraktív anyagokat, amelyek már igen kis mennyiségben nagymértékben csökkentik az oldat felületi feszültségét

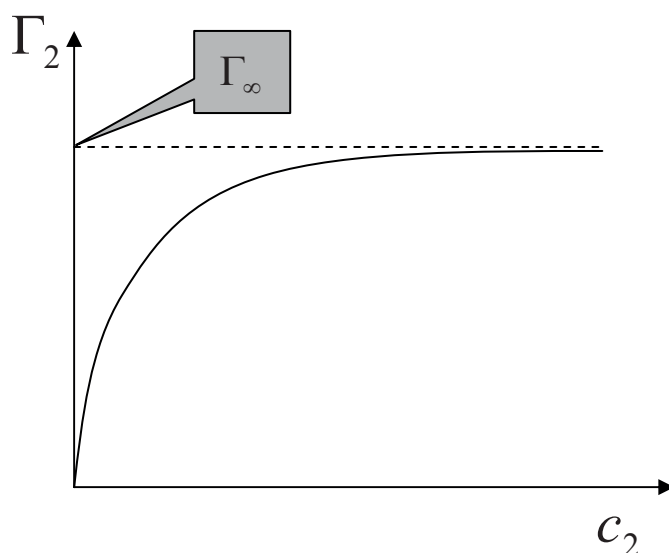
**felületaktív** anyagoknak nevezzük. Felületaktív anyagok vizes oldataira **Sziszkowski** az alábbi empirikus összefüggést találta:

$$\gamma_o - \gamma(c_2) = \Delta\gamma = A \ln(1 + Bc_2) \quad (9.2.12)$$

ahol a tiszta víz felületi feszültségét  $\gamma_o$  jelöli,  $A$  és  $B$  anyagi minőségre jellemző állandók. A Sziszkowski-egyenletet felhasználva a (9.2.11)-el kijelölt műveletben megkapjuk a felületi koncentráció függését az oldat koncentrációjától. A kapott  $\Gamma_2(c_2)$  függvényt **adszorpciós többletizotermán**ak nevezzük.

$$\Gamma_2(c_2) = \frac{A}{RT} \cdot \frac{Bc_2}{1 + Bc_2} = \Gamma_\infty \cdot \frac{Bc_2}{1 + Bc_2} \quad (9.2.13)$$

A fenti összefüggésből kiolvasható, hogy az oldat koncentrációjának növelésével a felületi többletkoncentráció növekszik, majd  $\Gamma_\infty = A/RT$  telítési értékbe megy át.

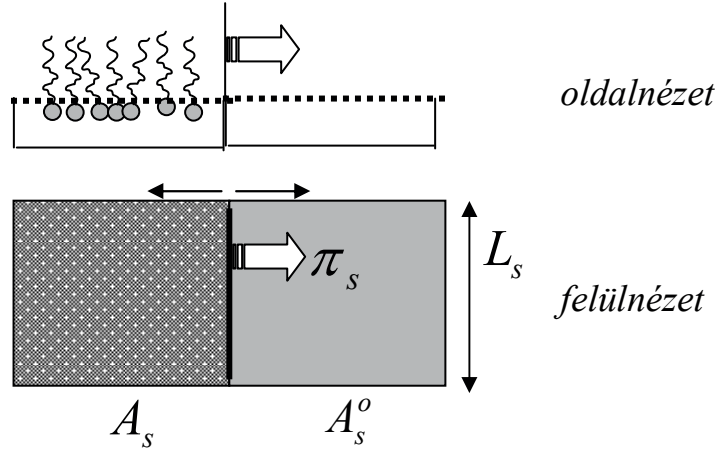


**9.2.4 ábra:** Kapilláraktív anyagok felületi többletizotermája a Sziszkowski-egyenlet alapján.

A fenti ábrán látható, telítésbe menő  $\Gamma_2(c_2)$  függvényt, Langmuir – típusú adszorpciós izotermának felel meg.

### 9.2.1 A felületi réteg állapotegyenlete

Vizsgáljuk meg a felületi réteg két egymás mellett lévő, eltérő borítottságú részét. Válasszuk szét egy  $L_s$  hosszúságú mozgatható korláttal, a vízben rosszul oldódó felületaktív anyaggal borított és a felületaktív anyagot egyáltalán nem tartalmazó felszínt. Ez technikailag megvalósítható a 9.2.4 ábrán látható Langmuir-típusú káddal.



9.2.4 ábra: A felületi feszültség és az oldalnyomás kapcsolata

A felületi réteg szabadentalpiája az  $A_s$  nagyságú,  $\gamma(c_2)$  felületi feszültségű és a  $A_s^o$  nagyságú,  $\gamma^o$  felületi feszültségű felület szabadentalpiájának összege:

$$G^S = \gamma(c_2)A_s + \gamma^o A_s^o \quad (9.2.14)$$

Az eltérő borítottságú felületek felületi feszültsége különböző,  $\gamma(c_2) < \gamma^o$ , ezért a mozgatható korlát elmozdul. A mozgás irányát a szabadentalpia-változás előjele szabja meg. Mivel a teljes felület nagysága állandó, ezért  $-dA_s = dA_s^o$ . A szabadentalpia megváltozása pedig

$$dG^S = [\gamma(c_2) - \gamma^o]dA_s = -\Delta\gamma \cdot dA_s \quad (9.2.15)$$

Pozitív adszorpciónál  $\Delta\gamma > 0$ , ezért a szabadentalpia csak akkor csökkenhet, ha  $dA_s > 0$ , azaz a felületaktív anyagot tartalmazó réteg felülete növekszik. A molekuláris réteg tehát szétterülni igyekszik. E szétterülés megakadályozható, ha a film nyomásával ellentétes irányú nyomást fejtünk ki a mozgó korlátra. Tegyük fel, hogy a mozgó korlát egységnyi vonalára  $\pi_s$  nagyságú erővel hatunk. Ekkor az  $L_s$  hosszúságú mozgó korlátra ható teljes erő:  $\pi_s L_s$ . Ha a korlát elmozdulása  $dr$ , akkor ezzel  $\pi_s L_s \cdot dr = \pi_s \cdot dA_s$  nagyságú mechanikai munka párosul. Ezt a hatást is figyelembe kell venni a teljes szabadentalpia megváltozásának (9.2.15)-el megadott kifejezésében.

$$dG^S = \pi_s L_s dr - \Delta\gamma \cdot dA_s = \pi_s dA_s - \Delta\gamma \cdot dA_s = (\pi_s - \Delta\gamma) \cdot dA_s \quad (9.2.16)$$

Az egyensúlyi helyzetet a szabadentalpia minimuma adja meg, melynek feltétele:

$$\left( \frac{\partial G_s}{\partial A_s} \right)_{T,p} = (\pi_s - \Delta\gamma) = 0 \quad (9.2.17)$$

A fenti összefüggésből leszűrhetjük azt a következtetést, hogy **a felületi réteg oldalnyomása a felületaktív anyag által okozott felületi feszültség csökkenésével egyezik meg.**

$$\pi_s = \Delta\gamma \quad (9.2.18)$$

Az oldalnyomást a (9.2.12)-es Sziszowski-egyenlet és a (9.2.13)-as összefüggés felhasználásával hozhatjuk kapcsolatba a felületi borítottsággal.

$$\pi_s = \Delta\gamma = -RT \cdot \Gamma_\infty \ln \left( 1 - \frac{\Gamma_2}{\Gamma_\infty} \right) \quad (9.2.19)$$

Ha az adszorpciós izoterma legelejét vizsgáljuk, azaz ha teljesül a  $\Gamma_2 \ll \Gamma_\infty$  feltétel, akkor a logaritmikus tagot sorbafejthetjük és a sorfejtésének első tagjánál megállhatunk.

$$\pi_s \approx RT \cdot \Gamma_2 \quad (9.2.20)$$

A felületaktív anyag  $\Gamma_2$  felületi többletkoncentrációja helyett vezessük be ennek reciprokát, az  $A_{m,s}$  moláris térfogat kétdimenziós analógiát, amely megadja azt a felület nagyságot, amely az anyag egy móljának rendelkezésére áll.

$$A_{m,s} = \frac{1}{\Gamma_2} \quad (9.2.21)$$

Ha ezt behelyettesítjük a (9.2.20)-as egyenletbe, akkor a tökéletes gáz törvényéhez hasonló összefüggéshez jutunk.

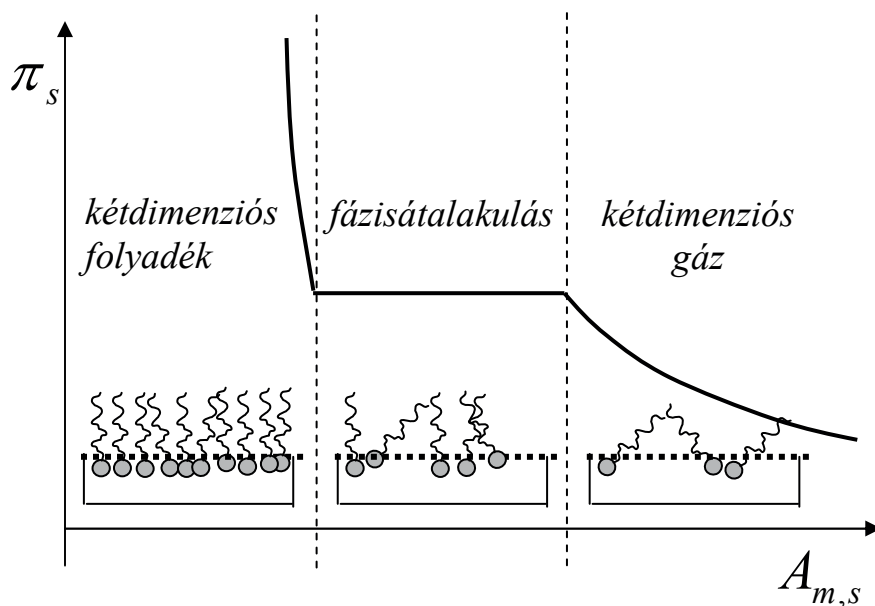
$$\pi_s A_{m,s} \approx RT \quad (9.2.22)$$

A nyomás helyett az oldalnyomást, a moláris térfogat helyett pedig az un. **moláris felületet** írjuk.

Ha a felületen kevés adszorbeált molekula van, akkor ezek között a kölcsönhatás a nagyobb távolság miatt elhanyagolható. A felületi réteg szabadentalpiája - a tökéletes gázokhoz hasonlóan - a konfigurációs entrópiából származik. A (9.2.22)-es egyenlet csak abban az esetben írja le helyesen a felületi réteg oldalnyomását, ha az adszorbeálódó molekulák kölcsönhatásától eltekintünk. Ez jó közelítésnek bizonyul, amikor a molekulák a felületi rétegben egymástól jelentős távolságra vannak. Ahogy a felületet csökkentjük, a molekulák egyre közelebb kerülnek egymáshoz és a kölcsönhatásuk egyre jelentősebbé válik. Ebben az esetben már nem használhatjuk a (9.2.22)-es állapotegyenletet. A kölcsönhatási energia egy kritikus értékénél a gőzök kondenzációjához hasonló folyamat megy végbe. A  $p - V$  izoterma vízszintes szakaszához hasonlóan, az oldalnyomás is - széles határok közt - függetlenné válik a felület nagyságától. Igen kis felületnél a molekulák már olyan szorosan



helyezkednek el egymás mellett, hogy elektronfelhőik átlapolódása miatt köztük igen erős taszítás lép fel. A felület további csökkentésével ezt az erős taszítást kell legyőzni, ami meredek oldalnyomású felület izoterma szakaszt eredményez.



**9.2.5 ábra:** A felületi film kétdimenziós izotermája

A felületi réteg szerkezetében bekövetkező változásokat jól mutatja a filmmérleggel meghatározott felületi izotermák alakja. Egy ilyen jellegzetes izotermatípust látunk a 9.2.5 ábrán, amelyen megfigyelhetők a réteg szerkezetében bekövetkező változások hatása.



***Germain Henry Hess (1802-1850) svájci születésű szentpétervári vegyész a termokémia úttörője***

Henry Hess Genfben született, majd szüleivel Oroszországba emigrált. Tanulmányait Észtországban kezdte meg, majd Berzelius tanítványaként Stockholmban folytatta. 1830-ban visszatért Oroszországba, ahol először a Szentpétervári Bányászati Intézet, majd pedig a Technológiai Intézet professzora lett. 1840-ben, a termodinamika első főtételének megfogalmazása előtt kimondta, hogy a reakcióhőt csak a kezdeti és a végállapot határozza meg, nem függ attól a közbeeső reakcióúttól, ahogy a kiindulási anyagokból a végtermékhez jutunk. A Hess-törvényen kívül, róla nevezték el *hessit*nek a természetes arany és az ezüst mellett gyakran előforduló ezüst-tellúrit ásványt.

## 10 REAKTÍV RENDSZEREK EGYENSÚLYAI

A kémiai reakciók rendkívüli sokfélesége miatt célszerű a vizsgálat tárgyát képező rendszereket osztályozni. Megkülönböztethetjük a reakciókat aszerint, hogy a résztvevők egy elegyfázisban, vagy különböző, de egymással (többnyire nagy felületen) érintkező fázisokban találhatók. Az előbbieket **homogén** az utóbbiakat **heterogén** reakcióknak nevezzük. A homogén reakciókat a halmazállapot szerint osztályozzuk, így beszélünk gázreakciókról és folyadékreakciókról. Szilárd fázisban az elegyedés rendkívül korlátozott. A többkomponensű szilárd testek rendszerint többfázisúak, ezért a szilárd fázisú reakciók többnyire heterogén jellegűek. A heterogén reakciók közül a gáz-szilárd, a folyadék-szilárd és az említett szilárd-szilárd egyensúlyok a legfontosabbak. A folyadékok részvételével gázok jelenlétében beálló egyensúlyok a gázok oldhatósága miatt homogén folyadékfázisú egyensúlyként is tárgyalhatók.

A reaktív rendszer és környezete közötti kölcsönhatásokat különféle szigetelésekkel korlátozhatjuk. Az elszigetelt rendszerek környezetükkel sem anyag-, sem pedig energiacsereben nem állnak. Ennek következtében a rendszer hőmérséklete - a reakcióhő miatt - változik a kémiai átalakulás előrehaladtával.

Zárt rendszerek esetében a rendszer és környezete között anyagcsere nem történik, csak energiacsere. A zárt rendszerek egyik fontos típusa az izoterm rendszer, amelynél a reaktív rendszer hőmérséklete - a konverziótól függetlenül - állandó.

A nyílt rendszerek környezetükkel mind anyagot, mind pedig energiát cserélhetnek. A kémiai reakciókat megkülönböztethetjük aszerint, hogy egyirányban, vagy oda-vissza alakulva játszódnak le. Egyirányú (irreverzibilis) reakciónál a sztöchiometriai egyenlet bal oldalán álló  $R_e = \sum_i \nu_i R_i$  **reaktáns(ok)**ból, a jobboldali  $T_e = \sum_j \nu_j T_j$  **termék** (vagy termékek) keletkeznek. Az összegzésben  $\nu_i$  az  $R_i$  reaktánsok,  $\nu_j$  pedig a  $T_j$  termékek sztöchiometriai arányszámát jelöli.



Megfordítható vagy egyensúlyra vezető kémiai átalakulásoknál nemcsak a kiindulási anyagból lehet végtermék, hanem a termék is visszaalakulhat a kiindulási anyaggá. Ezt szimbolizálják az oda – vissza irányú nyilak.



Az, hogy a megfordítható reakció végül is melyik irányban megy végbe, a kiindulási anyag és a termék relatív mennyiségétől, valamint az egyensúlyi állandó értékétől függ.

Az elemi kémiai reakciók elvileg mindig mindkét irányban egyszerre mennek végbe. A külső szemlélő a jobbra  $\vec{v}$  ill. balra  $\vec{\bar{v}}$  irányuló sebességnek a különbségét, az ún. **nettó reakciósebességet** érzékeli:

$$v = \vec{v} - \vec{\bar{v}} \quad (10.3)$$

Ha a két folyamat egyforma sebességgel megy végbe,  $\vec{v} = \vec{\bar{v}}$  akkor a rendszerben látszólag nem történik semmiféle változás, beáll az egyensúly. Ha azonban molekuláris szinten nézzük

a folyamatokat, azt mondhatjuk, hogy az egyensúlyi állapotban időegység alatt ugyanannyi reaktáns molekula alakul terméké, mint amennyi termék molekula reaktánssá. A bruttó sebesség nulla ( $v = 0$ ), de  $\vec{v}$  és  $\vec{v}$  külön-külön nem.

Általában azokat a folyamatokat nevezzük egyirányúnak, amelyekre fennáll a  $\vec{v} \gg \vec{v}$  egyenlőtlenség, azaz a visszaalakulás sebessége elhanyagolhatóan kicsi a terméké alakulás sebességéhez képest. Ebben az esetben a nettó reakciósebességet  $v \approx \vec{v}$  szabja meg. Ha a két ellentétes irányú folyamat sebessége összemérhető (egyensúlyra vezető kémiai reakciónál), akkor a nettó sebesség megadásánál  $\vec{v}$ -t és  $\vec{v}$ -t egyaránt figyelembe kell venni.

A reaktív rendszerek tanulmányozása során először a kémiai reakciók hajtóerejével, majd a reakcióhővel, azt követően pedig a kémiai egyensúlyokkal foglalkozunk.

## 10.1 A reakciókoordináta és a kémiai reakciók legfontosabb termodinamikai mennyiségei

Tekintsünk egy olyan egyszerű kémiai reakciót, amely közbenső termékek felhalmozódása nélkül, az alábbi általános sztöchiometriai egyenlet szerint játszódik le.



ahol  $A$  és  $B$  a reaktánsokat,  $C$  és  $D$  pedig a képződő termékeket jelöli,  $\nu_A$ ,  $\nu_B$ ,  $\nu_C$ , és  $\nu_D$ , a megfelelő sztöchiometriai együtthatókat mutatja. A reakcióegyenlet kifejezi azt a tényt, hogy a reakció bármelyik szakaszában az elreagált és a keletkezett anyagmennyiségek úgy aránylanak egymáshoz, mint a sztöchiometriai együtthatók. Célszerű a reakció előrehaladását az átalakult anyagmennyiség mértékével kifejezni. Ennek megfelelően a következő mennyiségeket használhatjuk:  $dn_A$ ,  $dn_B$ ,  $dn_C$ ,  $dn_D$ . Vegyük észre, hogy ezeknek a mennyiségeknek az előjele és számértéke is különböző. Mivel a reaktánsok fogynak, ezért  $dn_A < 0$ ,  $dn_B < 0$  a termékekre vonatkozóan pedig írhatjuk, hogy  $dn_C > 0$ ,  $dn_D > 0$ . A sztöchiometriai számok különbözősége miatt az egyes komponensek fogyásának, illetve keletkezésének a sebessége sem egyezik meg. Ha a sztöchiometriai arányszámok különbözők, akkor bármelyik időpillanatban fennállnak az alábbi egyenlőtlenségek:

$$dn_A \neq dn_B \text{ és } dn_C \neq dn_D \text{ ha } \nu_A \neq \nu_B \text{ és } \nu_C \neq \nu_D \quad (10.1.2)$$

Gondoljunk például az ammónia-szintézisre:  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ . Az egyensúly eléréséig a hidrogén háromszor olyan gyorsan fogy, mint a nitrogén, az ammónia meg kétszer olyan gyorsan keletkezik, mint ahogy a nitrogén fogy. Egyértelművé tehető az átalakulás mértéke - azaz csökkenthető a változók száma - ha figyelembe vesszük a reaktánsok fogyását, ill. a termékek keletkezésére utaló ellentétes előjelet, valamint a sztöchiometriai együtthatókból adódó különbséget. Képezzük az anyagmennyiség változásának és a sztöchiometriai arányszámoknak a hányadosát. Ekkor az alábbi egyenlőséget írhatjuk fel:

$$-\frac{dn_A}{\nu_A} = -\frac{dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_C}{\nu_C} = \frac{dn_D}{\nu_D} \quad (10.1.3)$$

A különböző komponensekre felírt - előjellel és a sztöchiometriai arányszámok reciprokával súlyozott - differenciális mennyiségek megegyeznek. A négyféle változó kiküszöbölése érdekében **célszerű a sztöchiometriai arányszámoknak előjelet** adni, mégpedig úgy, hogy a reaktáns oldalon állók legyenek negatív előjelűek, a termék oldalhoz tartozók pedig pozitív előjelűek. Ekkor a fenti egyenletet egyszerűbb alakba írhatjuk és bevezethetünk egy új változót:

$$d\xi \equiv \frac{dn_A}{\nu_A} = \frac{dn_B}{\nu_B} = \dots = \frac{dn_i}{\nu_i} > 0 \quad (10.1.4)$$

ahol az  $i$ -index bármelyik komponens helyett állhat.

A mól dimenziójú  $\xi$  mennyiséget **reakciókoordinátának** nevezzük. Integráljuk a fenti egyenletet a kezdeti állapottól, amikor  $n_i = n_i^o$  és  $\xi = 0$ , egy tetszőleges  $t$  idejű állapotig, amikor  $n_i(t)$  és a reakciókoordináta  $\xi(t)$ . Eredményül kapjuk:

$$\frac{n_i^o - n_i(t)}{\nu_i} = \xi(t) \quad \text{vagy} \quad n_i(t) = n_i^o + \nu_i \xi(t) \quad (10.1.5)$$

Az  $n_i^o$  kezdeti anyagmennyiségekkel megadott reakcióelegyben a reakciókoordináta nullától  $n_i^o / \nu_i$ -ig változhat:  $0 \leq \xi \leq n_i^o / \nu_i$ . Az is kiolvasható a fenti egyenletből, hogy a reakciókoordináta csak pozitív értékeket vehet fel. Ha a kémiai reakció egyensúlyra vezet, akkor az egyensúlyi állapothoz  $\xi_e$  egyensúlyi reakciókoordináta tartozik:  $(0 < \xi_e < n_i^o / \nu_i)$ .

A kémiai egyensúly másik jellemzője a **tömeghatástört**, vagy más néven az **egyensúlyi állandó**<sup>1</sup>. Ha az egyensúlyi rendszer ideális elegyként viselkedik, akkor az egyensúlyi állandót a móltörtek segítségével fejezhetjük ki. A (10.1.1)-es általános egyenlettel megadott kémiai reakciónál a móltörtekkel kifejezett  $K_x$  egyensúlyi állandó:

$$K_x = \frac{x_{C,e}^{\nu_C} \cdot x_{D,e}^{\nu_D}}{x_{A,e}^{\nu_A} \cdot x_{B,e}^{\nu_B}} \quad (10.1.6)$$

A tömeghatástört az egyensúlyhoz tartozó móltörtek megfelelő hatványainak szorzatát tartalmazza. A hatványkitevőket a sztöchiometriai egyenletből olvashatjuk ki.

Az egyensúlyi állandót nemcsak móltörtekkel fejezhetjük ki. Más választásunk is lehet, megadhatjuk moláris koncentrációkkal is:

$$K_c = \frac{c_{C,e}^{\nu_C} \cdot c_{D,e}^{\nu_D}}{c_{A,e}^{\nu_A} \cdot c_{B,e}^{\nu_B}} \quad (10.1.7)$$

Reális rendszereknél a **termodinamikai egyensúlyi állandót** az aktivitásokkal fejezhetjük ki:

$$K_a = \frac{a_{C,e}^{\nu_C} \cdot a_{D,e}^{\nu_D}}{a_{A,e}^{\nu_A} \cdot a_{B,e}^{\nu_B}} = \frac{\gamma_C^{\nu_C} \cdot \gamma_D^{\nu_D}}{\gamma_A^{\nu_A} \cdot \gamma_B^{\nu_B}} \cdot \frac{c_{C,e}^{\nu_C} \cdot c_{D,e}^{\nu_D}}{c_{A,e}^{\nu_A} \cdot c_{B,e}^{\nu_B}} = \frac{\gamma_C^{\nu_C} \cdot \gamma_D^{\nu_D}}{\gamma_A^{\nu_A} \cdot \gamma_B^{\nu_B}} \cdot K_c \quad (10.1.8)$$

ahol  $\gamma_i$  az aktivitási koefficienseket jelöli.

Tökéletes gázok elegyeiben az egyensúlyi állandót a parciális nyomások segítségével adhatjuk meg:

$$K_p = \frac{p_{C,e}^{\nu_C} \cdot p_{D,e}^{\nu_D}}{p_{A,e}^{\nu_A} \cdot p_{B,e}^{\nu_B}} \quad (10.1.9)$$

<sup>1</sup> Több szakkönyvben megkülönböztetik a tömeghatástörtet az egyensúlyi állandótól. Ha a komponensek mennyiségét koncentrációval fejezzük ki, akkor a tömeghatástörtről, aktivitások esetén meg egyensúlyi állandóról beszélnek. Az aktivitásokkal, vagy fugacitásokkal felírt egyensúlyi állandó értéke nem függ a koncentrációtól, míg a koncentrációkkal és nyomásokkal definiált mennyiség nem állandó.

Ha a gázelegy nem ideális, akkor a parciális nyomások helyett a parciális fugacitásokat használjuk:

$$K_f = \frac{f_{C,e}^{v_C} \cdot f_{D,e}^{v_D}}{f_{A,e}^{v_A} \cdot f_{B,e}^{v_B}} = \frac{\varphi_C^{v_C} \cdot \varphi_D^{v_D}}{\varphi_A^{v_A} \cdot \varphi_B^{v_B}} \cdot \frac{p_{C,e}^{v_C} \cdot p_{D,e}^{v_D}}{p_{A,e}^{v_A} \cdot p_{B,e}^{v_B}} = \frac{\varphi_C^{v_C} \cdot \varphi_D^{v_D}}{\varphi_A^{v_A} \cdot \varphi_B^{v_B}} \cdot K_p \quad (10.1.10)$$

ahol  $\varphi_i$  a fugacitási koefficienseket jelöli.

A fentiekből is következik, hogy a különböző koncentrációkkal kifejezett egyensúlyi állandók egymásba átalakíthatók. Míg  $K_x$  és  $K_a$  dimenziómentes, addig a többi tömeghatástört dimenzióval rendelkezik, ha  $\sum_i \nu_i \neq 0$ .

Minél nagyobb egy reakció egyensúlyi állandója, annál nagyobb a termékek koncentrációja az egyensúlyi elegyben.

Az egyensúlyi állandók kapcsolatba hozhatók a reakció lefolyását jellemző termodinamikai mennyiségekkel. Ezek közül a legfontosabbak a  $\Delta_r H$  **reakcióentalpia**, a  $\Delta_r G$  **reakciószabadentalpia**, és a  $\Delta_r V$  **reakcióterfogat-változás**<sup>2</sup>. A változást kifejező  $\Delta$  jel jobb alsó sarkába helyezett  $r$  index a kémiai reakcióra utal. Ezeket a mennyiségeket úgy kapjuk meg, hogy az előjeles sztöchiometriai arányszámokkal képezzük a termékekre és a reaktánsokra vonatkozó termodinamikai mennyiségek különbségét<sup>3</sup>. A kémiai reakcióban résztvevő  $K$  számú komponens esetén:

$$\Delta_r H = \sum_i^K \nu_i H_i \quad (10.1.11)$$

$$\Delta_r G = \sum_i^K \nu_i \mu_i \quad (10.1.12)$$

$$\Delta_r V = \sum_i^K \nu_i V_i \quad (10.1.13)$$

Ne tévesszen meg bennünket az összegzés. Az előjeles sztöchiometriai számok miatt a fenti szummák valójában különbségeket jelentenek. Képezhetjük a fenti mennyiségek változásának pillanatnyi értékeit is. Ha csak a komponensek mennyisége változik meg, akkor írhatjuk, hogy

$$dH = H_A dn_A + H_B dn_B + H_C dn_C + H_D dn_D \quad (10.1.14)$$

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \mu_D dn_D \quad (10.1.15)$$

$$dV = V_A dn_A + V_B dn_B + V_C dn_C + V_D dn_D \quad (10.1.16)$$

ahol  $H_i$ ,  $V_i$ , és  $\mu_i$  a reaktív rendszer  $i$ -edik komponensének parciális moláris entalpiáját, parciális moláris térfogatát, valamint a kémiai potenciálját jelöli ( $i = A, B, C, D$ ). A  $dn_i$  anyagmennyiség változást kifejezhetjük a reakciókoordináta segítségével. A (10.1.4)-es egyenlet ( $dn_i = \nu_i \cdot d\xi$ ) figyelembe vételével átírhatjuk a fenti egyenleteket:

<sup>2</sup> A reakcióentrópiával a 10.1.1-es fejezetben foglalkozunk.

<sup>3</sup> Célszerű bevezetni a  $\Delta_r$  operátort:  $\Delta_r X = \sum_i \nu_i X_i$ , ahol  $X_i$  az  $i$ -edik komponens megfelelő termodinamikai mennyiségét jelöli.

$$dH = \sum_i^K \nu_i H_i \cdot d\xi = \Delta_r H \cdot d\xi \quad (10.1.17)$$

$$dG = \sum_i^K \nu_i \mu_i \cdot d\xi = \Delta_r G \cdot d\xi \quad (10.1.18)$$

$$dV = \sum_i^K \nu_i V_i \cdot d\xi = \Delta_r V \cdot d\xi \quad (10.1.19)$$

A (10.1.18)-as egyenlet alapján azt mondhatjuk, hogy a  $\Delta_r G$  reakciószabadentalpia nem más, mint a szabadentalpia – reakciókoordináta függvény meredeksége, ahogy azt a 10.1.4-es ábra is mutatja.

Az 1.6 fejezetben beláttuk, hogy állandó hőmérsékleten és nyomáson lejátszódó folyamatok során a rendszer szabadentalpiája csökken. Ez kémiai átalakulásokra is igaz. Ahogy a termodinamikai egyensúlyt a szabadentalpia függvény minimuma jellemzi, úgy a kémiai egyensúlynak is ugyan ez a feltétele. Erről bővebben a következő és a 10.5-ös fejezetben lesz szó.



### 10.1.1 A kémiai folyamatok hajtóereje

A termodinamika II. főtétele ad felvilágosítást az önként lejátszódó folyamatok irányára. Alkalmazzuk ezt kémiai reakciókra is. A II. főtétel szerint elszigetelt rendszerben lejátszódó kémiai folyamatok során az entrópia növekszik:

$$\Delta_r S = \sum_i^K \nu_i S_i > 0 \quad (10.1.20)$$

ahol  $S_i$  a reaktív rendszer  $i$ -edik komponensének moláris entrópiáját jelöli. A kémiai folyamatokat igen gyakran állandó hőmérsékletű és nyomású környezetben vizsgáljuk. Ebből következik, hogy a  $\Delta_r S$  reakcióentrópiára vonatkozó (10.1.20)-es feltételt nyílt rendszerre nem alkalmazhatjuk. Ha azonban a reaktív rendszert és környezetét együtt - a külvilágtól elszigetelve - vizsgáljuk, akkor már alkalmazhatjuk a II. főtételt. Ekkor azonban a  $\Delta_r S$  reakció entrópia helyett  $\Delta S_{tot}$  teljes entrópiaváltozást kell figyelembe vennünk. Ez utóbbi két részből tevődik össze, a kémiai reakció entrópiaváltozásából, valamint a reakció hőeffektusa miatt a környezet  $\Delta S_{körny}$  entrópia változásából:

$$\Delta S_{tot} = \Delta_r S + \Delta S_{körny} > 0 \quad (10.1.21)$$

Ha a környezet szerepét egy állandó nyomást és hőmérsékletet biztosító termosztát játssza<sup>1</sup>:  $\Delta S_{körny} = \Delta S_{p,term}$ . A reaktív rendszer hőmérsékletének állandó értéken tartása a  $\Delta_r H$  reakcióhő termosztát és rendszer közti cseréjével valósítható meg. A teljes rendszer entrópiájának megváltozása ebben az esetben:

$$\Delta S_{tot} = \Delta_r S + \Delta S_{p,term} > 0 \quad (10.1.22)$$

Ha a  $\Delta_r H$  reakcióhőt az izoterm körülmények biztosítása miatt a termosztát felveszi  $\Delta H_{term} = -\Delta_r H$ , akkor annak entrópiája megváltozik. E változás nagysága:

$$\Delta S_{p,term} = \frac{\Delta H_{term}}{T} = -\frac{\Delta_r H}{T} \quad (10.1.23)$$

A teljes entrópiaváltozás pedig:

$$\Delta S_{tot} = \Delta_r S - \frac{\Delta_r H}{T} > 0 \quad (10.1.24)$$

Rendezzük át a fenti egyenlőtlenséget.

$$T\Delta S_{tot} = T\Delta_r S - \Delta_r H > 0 \quad (10.1.25)$$

<sup>1</sup> Ennek mérete olyan nagy, hogy a reakcióhő gyakorlatilag nem változtatja meg a  $T$  hőmérsékletet. A jobb alsó sarakban a  $p$  index az állandó nyomásra utal.

Vegyük észre, hogy a  $T\Delta S_{tot}$  mennyiség nem más, mint a reaktív rendszer szabadentalpia változásának negatívja ( $T\Delta S_{tot} = T\Delta_r S - \Delta_r H = -\Delta_r G$ ). Ezt figyelembe véve átírhatjuk, a fenti egyenlőtlenséget:

$$\Delta S_{tot} > 0 \quad \Longrightarrow \quad \Delta_r G < 0 \quad (10.1.26)$$

Ebből kiolvasható, hogy a **teljes rendszer entrópiájának növekedése az izoterm-izobár reaktív rendszer szabadentalpiájának csökkenésével jár együtt**. A kémiai átalakulásnak kedvező, ha izoterm-izobár reakció során a szabadentalpia csökken, vagy más szavakkal a szabadentalpia – reakciókoordináta függvény meredeksége,  $\Delta_r G$  negatív. A reakciószabadentalpia negatívját **affinitásnak** nevezzük ( $A_r = -\Delta_r G$ ) és ezt tekintjük a az átalakulás hajtóerejének.

A (10.1.20)-as reakcióentrópiára vonatkozó egyenlőtlenség csak elszigetelt rendszerek esetén áll fenn. Izoterm, vagy izoterm-izobár esetben már nem teljesül. A  $\Delta S_{tot} > 0$  feltételből ugyanis nem következik az, hogy a reakcióentrópia is pozitív. Ennek értéke a kémiai reakció természetétől függ.  $\Delta_r S$  egyaránt lehet pozitív és negatív. Például a hidrogén és oxigén reakciójánál  $2H_2(V) + O_2(V) \rightarrow 2H_2O(L)$  a standard reakcióentrópia értéke negatív ( $\Delta_r S^\circ = -326,9 \text{ J/K}$ ), mivel 3 mól gázból 2 mól víz keletkezik.  $\Delta S_{tot}$  meghatározásához ismernünk kell a reakcióhőt. Ennek értéke  $298,1 \text{ K}$  hőmérsékleten  $\Delta_r H^\circ = -571,7 \text{ kJ}$ . A reakcióhőből származó entrópiaváltozás tehát  $\Delta S_{körny} = \Delta S_{p,term} = 1917 \text{ J/K}$ . A teljes entrópiaváltozás (10.1.21) alapján:  $\Delta S_{tot} = 1590 \text{ J/K}$ .

Ha egy reakciónál a kezdeti időpillanatában  $\Delta_r G < 0$ , ez még nem feltétlen jelenti azt, hogy a reaktánsok teljes mértékben átalakulnak terméké. A kémiai folyamat előrehaladtával ugyanis  $\Delta_r G$  előjelet is válthat. A folyamat során a rendszer összetétele változik. Ezzel együtt változik a reakciószabadentalpia is, mivel ez a komponensek koncentrációjától is függ. A koncentrációtól való függés - a (10.1.12)-es összefüggés szerint - a komponensek a kémiai potenciálján keresztül valósul meg:

$$\Delta_r G = \sum_i^K \nu_i \mu_i = \sum_i^K \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_i^K \nu_i \ln a_i \quad (10.1.27)$$

ahol  $a_i$  az  $i$ -edik komponens aktivitását jelöli.

A  $\Delta_r G > 0$  feltétel sem feltétlen jelenti azt, hogy egyáltalán nincs kémiai átalakulás. Ha a (10.1.1) sztöchiometriai egyenletet ellenkező irányban írjuk fel, azaz a termék és a reaktáns oldalt felcseréljük, akkor a sztöchiometriai arányszámokkal együtt a reakciószabadentalpia is előjelet vált.



A  $\Delta_r G > 0$  feltétel az ellenkező irányú átalakulásnak kedvez. A koncentráció csak akkor nem változik, ha a  $\Delta_r G = 0$  feltétel teljesül. Ez a ugyanis a kémiai egyensúly feltétele.

Az affinitást kifejezhetjük a kémiai potenciálok és a reakciókoordináta segítségével. A (10.1.18)-as összefüggések alapján írhatjuk, hogy

$$A_r = -\Delta_r G = -\sum_i^K \nu_i \mu_i = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} \quad (10.1.30)$$

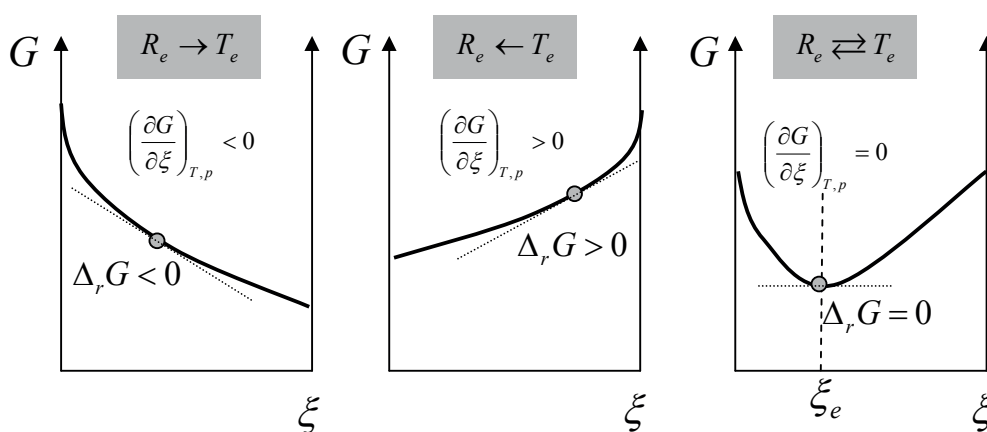
Kémiai egyensúlyt az  $A_r = 0$  feltétel is jellemzi.

A reakciószabadentalpia értékét (10.1.27) alapján kalorikus és koncentrációs adatokból határozhatjuk meg. A számítás segítségével eldönthetjük azt, hogy egy általunk elképzelt kémiai reakció adott körülmények között végbe mehet, vagy sem. Ha eredményül azt kapjuk, hogy  $\Delta_r G < 0$ , akkor az átalakulásnak nincsenek termodinamikai akadályai. Ez még nem jelenti azonban azt, hogy a kémiai reakció biztosan lejátsszódik, mert annak kinetikai akadályai is lehetnek.

$\Delta_r G$  összetételtől való függése alapján három esetet különböztethetünk meg:

- $\Delta_r G$  a teljes összetétel tartományban negatív, azaz a rendszer szabadentalpiája monoton csökken a reakciókoordináta függvényében. Ebben az esetben a kémiai reakció teljes mértékben lejátsszódhat, ha nincs kinetikai akadálya:  $R_e \rightarrow T_e$
- $\Delta_r G$  a teljes összetétel tartományban pozitív, azaz a rendszer szabadentalpiája monoton növekszik a reakciókoordináta függvényében. Ekkor a kémiai reakció a feltételezett irányban nem, csak az ellenkező irányba játszódhat le:  $R_e \leftarrow T_e$
- $\Delta_r G$  az összetétel függvényében előjelet vált, azaz a rendszer szabadentalpiájának szélsőértéke van. Ebben az esetben a kémiai reakció nem megy teljesen végbe, hanem a szélsőértékhez tartozó reakciókoordinátánál beáll az egyensúly:  $R_e \rightleftharpoons T_e$

Ezeket a lehetőségeket szemlélteti a 10.1.4 ábra.



**10.1.4 ábra:** A kémiai reakció szabadentalpiájának változása a reakciókoordináta függvényében.

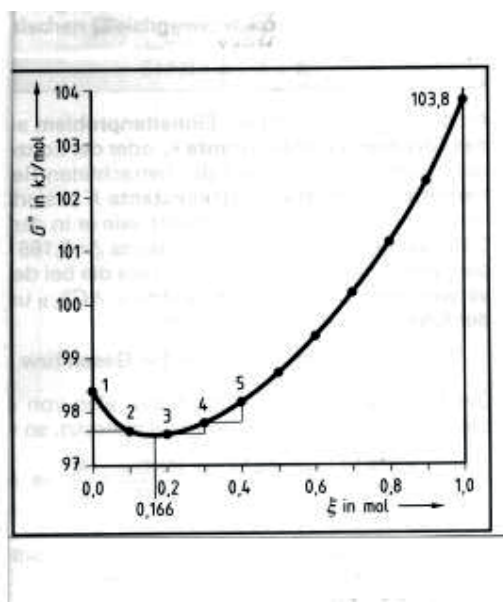
Az átalakulás mértékének jellemzésére a többféle koncentráció helyett célszerűbb a reakciókoordinátát használni. Ha a reaktív rendszer szabadentalpiája a reakciókoordináta

monoton csökkenő függvénye, akkor a reakció – ha nincsen kinetikai akadály – teljesen végbemegy. Ha a szabadentalpiának minimuma van, akkor a minimum helyhez tartozó reakciókoordinátánál beáll a kémiai egyensúly. Ekkor a reakciószabadentalpia és az affinitás értéke egyaránt zérus.

A 10.1.5 ábrán a nitrogén-tetroxid bomlási folyamatának szabadentalpia függése látható.



Ha összehasonlítjuk a nitrogéntetroxid (98.29) és a nitrogéndioxid (51.86) standard szabadentalpiáját és kiszámítjuk a standard reakció-szabadentalpiát a fenti folyamatra, az 5,4 kJ/mol-nak adódik. Ez nem azt jelenti, hogy nitrogéntetroxid egyáltalán nem bomlik el. Az ábrán látható, hogy a reakciókoordináta növekedésével a rendszer szabadentalpiája először csökken, majd növekszik. A szabadentalpia függvény minimuma  $\xi_e = 0,166$ -nál van. Ez felel meg az egyensúlyi állapotnak és az egyensúlyi összetételt a  $\xi_e$  egyensúlyhoz tartozó reakciókoordinátából határozhatjuk meg.



**10.1.5 ábra:** A reaktív rendszer szabadentalpiájának függése a reakciókoordinátától a nitrogén-tetroxid bomlási folyamatánál

A reakciószabadentalpia előjelét a  $\Delta_r H$  reakcióentalpia és a  $\Delta_r S$  reakcióentrópia határozza meg:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S \quad (10.1.32)$$

$\Delta_r G$ ,  $\Delta_r H$  és  $\Delta_r S$  előjele alapján négy esetet különböztethetünk meg. Ezeket foglaljuk össze a 10.1 Táblázatban. Az átalakulásnak kedvez a negatív reakcióentalpia (exoterm reakció) és a pozitív reakcióentrópia, mert ilyenkor minden esetben teljesül, hogy  $\Delta_r G < 0$ . Az átalakulás a termékek irányába megy végbe.

### 10.1 Táblázat A reakciót jellemző termodinamikai mennyiségek lehetséges értékei

$\Delta_r H$	$\Delta_r S$	$\Delta_r G$	<i>reakció-irány</i>
exoterm (-)	pozitív	negatív	termék irányú
endoterm (+)	negatív	pozitív	reaktáns irányú
exoterm (-)	negatív	pozitív, 0 és negatív	T-től függő
endoterm (+)	pozitív	pozitív, 0 és negatív	T-től függő

Endoterm reakcióknál, ha  $\Delta_r S < 0$  a reakciószabadentalpia mindig pozitív,  $\Delta_r G > 0$ . A kémiai folyamat ellentétes irányban, a reaktánsok képződése felé indulhat meg.

A 10.1 Táblázat alsó két sorában felsorolt eseteknél a hőmérséklet dönti el a reakció lefolyását, illetve annak irányát. A hőmérséklet ugyanis nagyítani, vagy éppen kicsinyíteni tudja a reakcióentropia hatását. Ebből következik, hogy a hőmérséklet változásával a reakciószabadentalpia előjelet is válthat. Mivel ez egyaránt lehet pozitív és negatív, a hőmérséklet növelése  $\Delta_r S$  előjelétől függően a kémiai reakciót mindkét irányban eltolhatja.

Az ammonium-nitrát só vízben való oldásához 298 K hőmérsékleten  $\Delta_r H^\circ = 25,7 \text{ kJ}$  és  $\Delta_r S^\circ = 108,7 \text{ J/K}$  tartozik. Ez az eset megfelel a táblázat 4. sorának. Az endoterm oldáshő nem kedvez az oldódásnak, de a folyamat mégis végbe megy, mert ezen a hőmérsékleten a standard reakciószabadentalpia negatív,  $\Delta_r G^\circ = -6,7 \text{ kJ}$ . A reakciószabadentalpiában a  $T\Delta_r S$  mennyiség túlkompenzálja a kedvezőtlen reakcióentalpiát. Az ilyen típusú folyamatokat **entrópia vezérelt folyamatoknak** nevezzük.

Az acetilén gáz égésének standard reakcióentalpiája  $\Delta_r H^\circ = -1238 \text{ kJ}$ , a reakcióentropia  $\Delta_r S^\circ = -97,4 \text{ kJ/K}$ . Ez az eset a táblázat harmadik sorának felel meg. A kedvezőtlen negatív reakcióentropia ellenére az égési reakció mégis végbe megy, mert  $\Delta_r G^\circ = -1209 \text{ kJ}$ . A negatív reakciószabadentalpia most az erősen exoterm reakcióhőnek köszönhető. Az ilyen típusú átalakulásokat **entalpia-vezérelt folyamatoknak** nevezzük.

## 10.1.2 Gázfázisú kémiai reakciók egyensúlya

A 10.1.5 ábrán látható szabadentalpia – reakciókoordináta függés a gázfázisú reakciók tipikus velejárója. A minimum jelleg arra utal, hogy gázfázisú reaktáns molekulák sohasem alakulnak át teljes mértékben termék molekulákká. Ennek igazolására tekintsük az alábbi izomerizációs reakciót.



Vizsgáljuk meg a szabadentalpia reakciókoordinátától való függésének jellegét.

Induljunk ki 1 mól  $A$  jelű komponensből:  $n_A^o = 1$ ,  $n_B^o = 0$ . Mivel az átalakulás során mólszám változás nincs, ezért izoterm körülmények között a  $P$  nyomás nem változik. A kémiai reakció bármely állapotában igaz, hogy  $n_A + n_B = 1$ , azaz a továbbiakban a gázelegy egy mólját vizsgáljuk. A reakciókoordinátát kifejezhetjük a képződő  $B$  komponens mennyiségével. A (10.1.5)-ös összefüggés alapján írhatjuk, hogy

$$\xi = n_B = y_B \quad \text{és} \quad 1 - \xi = n_A = y_A \quad (10.1.34)$$

ahol  $y_A$  és  $y_B$  az  $A$  és  $B$  jelű komponensek móltörtje. Az is kiolvasható a (10.1.5)-ös egyenletből, hogy az általunk vizsgált izomerizációs reakciónál  $0 \leq \xi \leq 1$ .

A gázelegy  $G_m = G / (n_A + n_B)$  moláris szabadentalpiája a reakció bármely állapotában

$$G_m = y_A \mu_A + y_B \mu_B \quad (10.1.35)$$

A fenti egyenletben  $\mu_A$  és  $\mu_B$  a komponensek kémiai potenciálját jelöli. A fentiekből következik, hogy a  $G_m$  moláris szabadentalpia kifejezhető a reakciókoordinátával és a kémiai potenciálokkal:

$$G_m = (1 - \xi) \mu_A + \xi \mu_B \quad (10.1.36)$$

Tételezzük fel, hogy a gázelegyben a komponensek ideális gázként viselkednek. Ekkor a kémiai potenciálokat a (6.2.12)-es összefüggés szerint kifejezhetjük az  $y_A$  és  $y_B$  móltörtek segítségével:

$$\mu_A = \mu_A^o + RT \ln y_A \quad \mu_B = \mu_B^o + RT \ln y_B \quad (10.1.37)$$

Helyettesítsük be a kémiai potenciálokat a (10.1.36)-as egyenletbe:

$$G_m = (1 - \xi) \mu_A^o + \xi \mu_B^o + RT \left[ (1 - \xi) \ln y_A + \xi \ln y_B \right] \quad (10.1.38)$$

Vegyük figyelembe a móltörtek és a reakciókoordináta (10.1.34)-es kapcsolatát.

$$G_m = \mu_A^o + \xi(\mu_B^o - \mu_A^o) + RT[(1-\xi)\ln(1-\xi) + \xi RT \ln \xi] \quad (10.1.39)$$

A fenti összefüggés alapján levonhatjuk azt a következtetést, hogy a vizsgált gázreakció moláris szabadentalpiája nem lineáris függvénye a reakciókoordinátának. Vizsgáljuk meg azt, hogy ennek a függvénynek van-e a 10.1.4 ábra jobboldalához hasonló minimum jellege. Ennek feltétele

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial \xi}\right)_{T,P} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial \xi^2}\right)_{T,P} > 0 \quad (10.1.40)$$

Végezzük el a deriválást. Az első és a második derivált értéke:

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \frac{(\mu_B^o - \mu_A^o)}{RT} + \ln \frac{\xi_e}{(1-\xi_e)} = 0 \quad (10.1.41)$$

ahol  $\xi_e$  a szélsőérték helyhez tartozó reakciókoordinátát jelöli.

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial \xi^2}\right)_{T,P,\xi_e} = \frac{1}{\xi_e(1-\xi_e)} > 0 \quad (10.1.42)$$

Mivel a második derivált pozitív, ezért azt mondhatjuk, hogy a  $G_m = f(\xi)$  függvénynek minimuma van a  $\xi = \xi_e$  értéknél. A (10.1.41)-es összefüggés átrendezésével megkaphatjuk az egyensúlyi állapothoz tartozó reakciókoordináta értékét.

$$\xi_e = \frac{\exp\left(\frac{\mu_A^o - \mu_B^o}{RT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\mu_A^o - \mu_B^o}{RT}\right)} \quad (10.1.43)$$

Ebből levonhatjuk azt a következtetést, hogy az egyensúlyi reakciókoordináta értéke mindig kisebb, mint egy ( $\xi_e < 1$ ), azaz **gázoknál a kémiai átalakulás sohasem lehet teljes**. Az is kiolvasható a (10.1.43)-as összefüggésből, hogy ez egyensúlyi összetétel nem függ attól, hogy milyen a kiindulási összetétel.

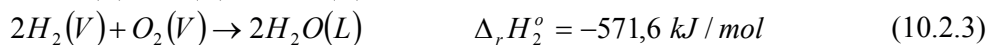
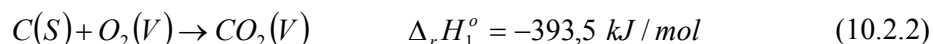
## 10.2 A reakcióhő

A kémiai reakciók hőeffektussal járnak. Ha a reakcióban hő keletkezik, akkor az átalakulást **exoterm**. A hőelnyeléssel járó kémiai folyamatokat **endoterm**nek nevezzük. A **reakcióhő** egy adott kémiai reakció standard állapotú termékeinek és reaktánsainak az entalpiakülönbsége adja meg. Úgy kapjuk meg, hogy a végtermékek standard entalpiájának összegéből kivonjuk a kiindulási anyagok standard entalpiáinak súlyozott összegét.

A reakcióhő meghatározásánál figyelembe kell venni azt, hogy az elemek stabil módosulatainak entalpiája a megállapodás szerint 298,12 K hőmérsékleten nulla. Ebből következik, hogy egy vegyület standard entalpiája a standard körülmények között lejátszódó átalakulás egy mólnyi anyagmennyiségre vonatkoztatott reakcióhőjével egyezik meg. A standard entalpia meghatározásában segítséget nyújt a **Hess-tétel**, amely kimondja, hogy a kémiai reakcióban felszabaduló vagy elnyelődő hő, csak a kiindulási anyagoktól és a végtermékektől (valamint ezek fázisállapotától) függ. Független attól, hogy a reakció milyen úton és hány lépésben megy végbe. Hess tétele annak a következménye, hogy az entalpia állapotfüggvény. Példaként vizsgáljuk meg a metán képződésének energiaviszonyait. A metán standard entalpiájának meghatározásához az alábbi reakció hőeffektusának kísérleti meghatározására van szükség.



Ez a reakció azonban az adott körülmények (hőmérséklet és nyomás) között nem játszódik le. Más módon kell eljárni. Adjuk meg a fenti sztöchiometriai egyenletet más, könnyen megvalósítható kémiai reakciók sztöchiometriai egyenleteinek összegeként.



Látható, hogy széndioxid és a víz képződése exoterm folyamat, míg a széndioxid és a víz reakciója endoterm. Ha a fenti három egyenletet összeadjuk, akkor megkapjuk a metán képződésére vonatkozó (10.2.1)-es egyenletet. Ez azt is jelenti, hogy ha minden egyes átalakulás reakcióhőjét összeadjuk, akkor megkapjuk a metán képződéshőjét:

$$\Delta_r H_{metán}^o = \Delta_r H_1^o + \Delta_r H_2^o + \Delta_r H_3^o = -74,7 \text{ kJ/mol} \quad (10.2.5)$$

A sztöchiometriai egyenletben feltüntettük a komponensek halmazállapotát is. Erre azért van szükség, mert a reakcióhő attól is függ, hogy a komponensek milyen halmazállapotban vannak.

Ha a standard entalpiára nem 298,12 K hőmérsékleten vagyunk kíváncsiak, akkor az entalpia hőmérsékletfüggését leíró (1.4.20)-as egyenlet alapján írhatjuk, hogy tetszőleges  $T$  hőmérsékleten a  $H^o(T)$  standard entalpia értéke:

$$H^o(T) = H^o(298,2) + \int_{298}^T C_{m,p} dT \quad (10.2.6)$$



Ha a hőmérsékletváltozás együtt jár a halmazállapot megváltozásával, akkor annak látens hőjét (az átalakulás entalpiáját) is figyelembe kell venni.

A (10.1.1)-es kémiai reakció standard reakcióhője a komponensek standard entalpiájából a (10.1.11)-es egyenletet alapján a következő:

$$\Delta_r H^o = \sum_i^K \nu_i H_i^o = \nu_C H_C^o + \nu_D H_D^o - |\nu_A| H_A^o - |\nu_B| H_B^o \quad (10.2.7)$$

A szakirodalomban a standard reakcióentalpia-változást általában 25 °C-on adják meg. Ha a reakcióhő hőmérséklettől való függésére vagyunk kíváncsiak, akkor a standard entalpiákat át kell számítanunk a megfelelő hőmérsékletre. Amennyiben a hőmérséklet  $T^o$ -ról  $T$ -re változik, ennek következtében mindegyik reakcióban résztvevő anyag standard entalpiája megváltozik. E változást a (10.2.7)-es egyenlet alapján a hőkapacitások segítségével vehetjük figyelembe. Mivel ezt az egyenletet reakcióban részt vevő valamennyi komponensre alkalmazhatjuk, ezért a reakcióhő változása:

$$\Delta_r H^o(T) = \Delta_r H^o(T^o) + \int_{T^o}^T \Delta_r C_p dT \quad (10.2.8)$$

ahol a következő jelöléseket alkalmaztuk

$$\Delta_r C_p = \{C_p\}_{Te} - \{C_p\}_{Re} \quad (10.2.9)$$

ahol  $\{C_p\}_{Te}$  a termékek moláris hőkapacitásának sztöchiometriai arányszámokkal súlyozott összege:

$$\{C_p\}_{Te} = \nu_C C_{p,m}^C + \nu_D C_{p,m}^D \quad (10.2.10)$$

a reaktánsoké pedig

$$\{C_p\}_{Re} = |\nu_A| C_{p,m}^A + |\nu_B| C_{p,m}^B \quad (10.2.11)$$

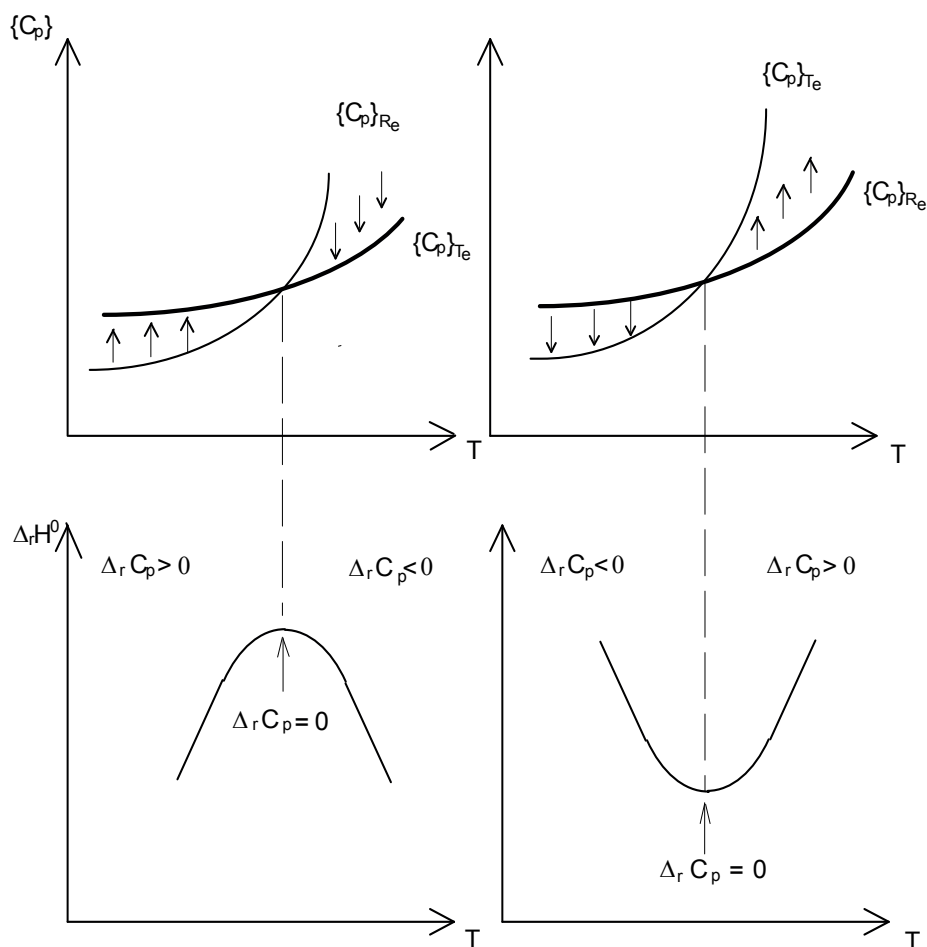
A moláris hőkapacitás jobb felső indexe a megfelelő komponensre utal. Az (10.2.8)-as egyenletet **Kirchhoff-törvénynek** nevezzük. Ennek differenciális formája a következőképpen írható:

$$\left( \frac{\partial \Delta_r H^o}{\partial T} \right)_p = \Delta_r C_p \quad (10.2.12)$$

A fenti összefüggésből kiolvasható, hogy a reakcióhő hőmérséklettel történő változásának iránya és mértéke a  $\Delta_r C_p$  moláris hőkapacitások különbségének előjelétől és nagyságától függ. Háromféle esetet különböztethetünk meg.

- Ha  $\Delta_r C_p > 0$ , akkor a hőmérséklet növelésével a kémiai reakció hőeffektusa nagyobb lesz. Endoterm esetben a reakcióhő növekszik, exoterm esetben pedig csökken.
- $\Delta_r C_p = 0$  esetben a reakcióhő nem függ a hőmérséklettől.
- $\Delta_r C_p < 0$  esetben a hőmérséklet növelésével csökken a reakcióhő. Endoterm esetben a reakcióhő kisebb lesz, exoterm esetben pedig nagyobb.

Mivel a hőkapacitás maga is függ a hőmérséklettől, előfordulhat, hogy  $\Delta_r C_p$  a hőmérséklet függvényében előjelet vált. Ebben az esetben a reakcióhőnek a hőmérséklet függvényében szélsőértéke van, ahogy azt a 10.2.6 ábra mutatja.



**10.2.6 ábra:** A reakcióhő hőmérsékletfüggésének sematikus ábrája.

Megjegyezzük, hogy a reakcióhőnek nincs szélsőértéke, ha a vizsgált hőmérséklet tartományban sehol sem teljesül a  $\Delta_r C_p = \{C_p\}_{Te} - \{C_p\}_{Re} = 0$  feltétel.

### 10.2.1 Vegyületek, mint energiaforrások

Üzemanyagok elégetésével energiát nyerünk. Ezzel hajtjuk robbanómotorral rendelkező járműveinket, vagy éppen hőerőművekben termelünk elektromos áramot. Szervezetünk is a táplálék energiáját hasznosítja. Az égés során felszabaduló energia a molekulák belső energiájából származik. Ennek nagyságát az égési reakció  $\Delta_r H^0$  **standard-reakcióentalpiája (moláris égéshő)** jellemzi, amit kaloriméterben mérhetünk meg. A standard-reakcióentalpia-változást, az égéshőt számítással úgy kapjuk meg, hogy a standard állapotú végtermékek entalpiájának összegéből kivonjuk a standard állapotú kiindulási anyagok entalpiájának az összegét. A 10.2 táblázatban néhány anyag standard égéshőjét mutatjuk be, feltüntetve az anyag halmazállapotát is.

**10.2 Táblázat:** Néhány anyag standard moláris égéshője

anyag	standard moláris égéshő $kJ/mol$ egységben
hidrogén ( <i>V</i> )	-286
szén ( <i>S</i> )	-393
metanol ( <i>L</i> )	-726
metán ( <i>V</i> )	-890
hexán ( <i>L</i> )	-4163
oktán ( <i>L</i> )	-5470
dekán ( <i>L</i> )	-6778

A táblázat adatai alapján megállapítható, hogy az égés során felszabaduló energia nagysága a molekulaszervezettől függ. Minél több szénatomból áll egy molekula, többnyire annál nagyobb az égéshője. A metán és a metanol molekulái azonos mennyiségben tartalmaznak szén atomokat és mindkét anyag égésénél 1 mól széndioxid és 1 mól víz keletkezik. Ennek ellenére égéshőjük különböző. Általános szabályként kimondható, hogy azonos szénatomszám mellett, annak az anyagnak kisebb a moláris égéshője, amelynek molekuláiban több oxigén atom van. Az oxigén tartalmú üzemanyagok, mint pl. az alkoholok, vagy az éterek kevesebb energiát tartalmaznak, mint az ugyanannyi szénatomot tartalmazó szénhidrogének. Ez az állítás igaz élelmiszerek energiatartalmára is. Hasonlítsuk össze az egyik szénhidrát, a glükóz ( $C_6H_{12}O_6$ ) és az oliva olaj egyik fő komponensének a glicerintrioleátnak ( $C_{57}H_{104}O_6$ ) az égéshőjét. A glükózban a szén-oxigén arány 1:1, míg a glicerintrioleátban ennél jóval nagyobb 57:6. Egy gramm glükóz elfogyasztása 17 kJ energia szervezetbe juttatását jelenti, míg az oliva olajból ugyanez a mennyiség már 39 kJ energiatöbbletet jelent. Az emberi szervezet zsírokban tárolja az energiát. Ebből következik, hogy az oliva olaj több mint kétszeresen hizlal, mint a szőlőcukor. Az egy pohár borban lévő etanol megközelítőleg 300 kJ energiát jelent.

Az emberi energiaforrás a táplálék. Ebből az alapvető "tüzelőanyagból" naponta elfogyasztunk 0,5 kg körüli ételt és 1-2 liter folyadékot. Ez megfelel kb. 13 000 kJ energiának. Ebből az energiából naponta átlagosan 1500 – 3000 kJ energiát hasznosítunk fizikai munkavégzés formájában. Egy átlagos fizikai munkás teljesítménye, ha tartósan és egyenletesen dolgozik, akkor 50 – 100 W körüli érték. Nagyon rövid ideig képesek vagyunk 3 kW-os csúcsteljesítményre is.

Üzemanyagok jellemzésénél nem az égéshőt használják, hanem a fajlagos égéshőt, ami az energia sűrűséggel arányos. Ez megadja az egy *kg* anyag elégetésekor felszabaduló energiát. A 10.2 táblázatban szereplő anyagok közül a hidrogén gáznak a legnagyobb az energiasűrűsége:  $-143000 \text{ kJ/kg}$ . Ez az érték csaknem háromszorosa a hexán energiasűrűségének ( $-48400 \text{ kJ/kg}$ ). A metanol energiasűrűsége  $-22700 \text{ kJ/kg}$ .

A gépjárművekben használt üzemanyag különböző forráspontú szénhidrogének keveréke. Ezek elégetésekor a környezetet károsító anyagok ( $\text{CO}_2, \text{CO}, \text{C}_x\text{H}_y, \text{NO}_x$ ) kerülnek a levegőbe. Különösen sok káros anyag jut a környezetbe aromás szénhidrogének elégetésekor. A környezetkárosítás csökkentésének egyik módja az üzemanyag összetételének megváltoztatása. Napjainkban metanollal vagy etanollal kevert szénhidrogén üzemanyagok elterjesztésével folynak kísérletek. Az alkoholok előnye a tiszta égés (égéstermék a széndioxid és a víz), hátránya, hogy a szénhidrogén elegyben nagyobb alkohol koncentrációt a szételegyedés (6.4.3 fejezet) miatt nem lehet elérni. További hátrányt jelent az, hogy a szénhidrogén-alkohol elegyek higroszkópos<sup>1</sup> tulajdonságot mutatnak. Az elegybe kerülő víz egyrészt a motort károsítja (korrózió), másrészt, ha a koncentrációja meghaladja a 0,5 %-ot, akkor a szételegyedés következtében a vizes alkohol réteg a szénhidrogén fázis felszínén helyezkedik el. Az alkoholos üzemanyagok 40 %-al kevesebb energiát hordoznak, mint az ugyanolyan mennyiségű hagyományos üzemanyagok.

Nagy energiasűrűségű és ugyanakkor a környezetet kímélő üzemanyag a hidrogén, amelyet különböző formában lehet tárolni. Felhasználhatjuk mint komprimált gázt, a rakéták hajtóanyaga a cseppfolyósított hidrogén. A platinában és palládiumban oldott hidrogén üzemanyagként történő alkalmazása is napjainkban intenzíven kutatott téma.

---

<sup>1</sup> **Higroszkópos:** a levegőből nedvességet szívó és ezáltal nyirkosodó anyagok tulajdonsága.

## 10.2.2 Égés és robbanás

A legtöbb kémiai reakció beindításához hőre van szükség. A termikus energia ugyanis a molekulák translációs, forgási és rezgési energiáját növeli. A rezgési energia növelése a kémiai kötések felbomlásának kedvez, ezért a reakciósebesség a hőmérséklet növelésével nő. Kissé leegyszerűsítve azt mondhatjuk, hogy a hőmérséklet 10 C°-al történő emelésekor a reakciósebesség 3-szorosára növekszik<sup>1</sup>. 100 C°-os hőmérséklet emelés  $3^{10} \approx 60000$  -szeres, 200 C°-os hőmérsékletemelés  $3^{20} \approx 4 \cdot 10^9$  -szeres sebességnövekedést idéz elő.

A továbbiakban égési reakciókkal foglalkozunk. Ezek jellegzetessége, hogy exotermek. Az éghető anyagokat két nagy csoportra oszthatjuk. Az egyik csoportba tartoznak azok az anyagok, amelyek égéséhez külső oxigén szükséges (pl. szén és fa). Ezeknél az anyagoknál az égés a felületen megy végbe.

A másik csoporthoz az olyan anyagokat sorolhatjuk, amelyeknél az oxigén megtalálható magában az anyagban. Ide tartoznak a robbanó anyagok (pl. nitroglicerín, amely égésénél az összes atomot a nitroglicerín molekulája tartalmazza). Ebben az esetben az égés nem a felületen, hanem az anyag belsejében megy végbe.

Az égési folyamat a gyújtással kezdődik. A gyújtás az első pillanatban biztosítja a reakció megindításához szükséges energiát. Azt a hőmérsékletet, amelynél az égési folyamat beindul, **gyúlási hőmérséklet**nek nevezzük. Az égés akkor indul meg, ha a kezdeti hőmérséklet túllépi a gyúlási hőmérsékletet, ami anyagonként más és más. Például a fehér foszfor gyúlási hőmérséklete 50 C°, a benzíné 200 C°, a fái pedig 610 C°. (Ezek az értékek azért függenek a benzín ill. a fa fajtájától is.)

Az égési reakció beindulása után a kellő hőmérsékletet az a reakcióhő tartja fenn, amely a reakció során felszabadul. Szilárd halmazállapotú anyagok égése a felületen megy végbe. Amíg a külső réteg nem ég el, addig a belső rétegek nem vesznek részt az égési folyamatban. Ez az oka a szilárd anyagok viszonylag lassú égésének. Ha a szilárd anyagot aprítjuk, azaz fajlagos felületét<sup>2</sup> növeljük, az égés gyorsaságát lényegesen megnövelhetjük.

Ha a reakció nem a felületen megy végbe, hanem az anyag belsejében, akkor a kémiai átalakulás teljes energiája azonnal felszabadul, és ennek következtében hirtelen megnő a nyomás. Amikor meggyújtják a robbanóanyagot, a hőmérséklet a gyújtás helyén megnő. A helyi felmelegedés következtében a reakció a felmelegedett térfogategységben indul meg. A reakció során hő termelődik, amely felmelegíti a szomszédos rétegeket. Ha ez a hő elegendő ahhoz, hogy szomszédos részekben is végbe menjen a reakció, akkor az égés a teljes anyagra kiterjed, a hőátadás akár 30 m/s-es sebességgel is végbemehet. Ezt a gyors égési folyamatot **robbanás**nak nevezzük. A gyökös reakcióknál létezik a **láncrobbanás**, ha egy gyökből a reakciómechanizmus következtében több gyök képződik. A durranógáz reakció erre a legjobb példa. Az egy méter hosszúságú, robbanó gázeleggyel töltött cső a másodperc huszad része alatt robban, míg a fa- vagy szén darabok égése, amely nem az anyag belsejében, hanem annak felületén megy végbe néhány cm/s gyorsasággal ég.

Létezik a robbanásnak egy másik, még gyorsabb fajtája is. Ennél a robbanást lökéshullám váltja ki. A lökéshullám (adiabatikus kompresszió) hangsebességgel terjed, jelentős hőmérsékletnövekedést okoz, ami megindítja a reakciót. A robbanás következtében a nyomás megnő, ami fenntartja a lökéshullámot. Az akár 1 km/s sebességgel haladó lökéshullám robbanást idéz elő, amely pedig táplálja a

<sup>1</sup> A reakciósebesség hőmérséklettől való függését a 11.6. fejezetben tárgyaljuk részletesen.

<sup>2</sup> Az anyag egységnyi tömegének felülete.

lökéshullámot. Ezt a mechanizmust **detonációnak** nevezzük. Ennek káros hatásaival a robbanómotoroknál találkozhatunk. A detonációval járó lökéshullámok a henger falát károsítják, ezért a detonációt (kopogást) ólom-tetraetil benzinhoz történő keverésével szorítják vissza. A lökéshullám gátló anyagokat **antidetónátoroknak** nevezzük. Megjegyezzük, hogy ami a benzinmotornál káros, mert az idő előtti gyulladás a többi henger munkája ellen hat, az a Diesel motornál előny, ott ugyanis a gyújtást nem elektromos szikra, hanem az adiabatikus kompresszió idézi elő.

Mindennapi értelemben detonáció alatt a csak a súlyos, nagy károkat okozó detonációt értik. Vannak anyagok, amelyek csak lökéshullám hatására ill. ütésre robbannak, de normális körülmények között stabilak, hőre sem érzékenyek, ezért jól raktározhatók (pl. trotil). Az ilyen anyagok robbantásához **gyutacsot** kell használni. A gyutacs olyan könnyen bomló anyag (pl. ólom-azid), amelynek detonációja indítja el a lökéshullámot. Bizonyos anyagok (pl. nitrogén-jodid) igen könnyen robbannak. Elég egy érintés, vagy csekély melegedés, máris megtörténik a robbanás.

### 10.3 Egyszerű és összetett kémiai egyensúlyok

Szigorúan véve az összes kémiai átalakulást egyensúlyra vezető folyamatnak tekinthetjük. Gyakorlati szempontból, azonban nem törődünk az egyensúly tényével, ha az egyensúlyi állandó értéke nagyon kicsi, vagy ha nagyon nagy. Ezenél az eseteknél ugyanis a az egyensúlyi végállapotban vagy a reaktánsok ( $K_a \gg 1$ ), vagy pedig a termékek ( $K_a \ll 1$ ) mennyisége elhanyagolható. Ezeket az eseteket egyirányú átalakulásoknak tekintjük.

A kémiai egyensúlyok igen változatosak. Megkülönböztethetünk egyszerű és összetett egyensúlyokat. Egyszerű egyensúlynál a reaktánsok és a termékek közvetlenül alakulhatnak át egymássá, közttermékek nélkül. Az egyszerű egyensúlyokat az alábbi általános sztöchiometriai egyenlettel jellemezhetjük:

$$\sum_i \nu_i R_i \rightleftharpoons \sum_j \nu_j T_j \quad (10.3.1)$$

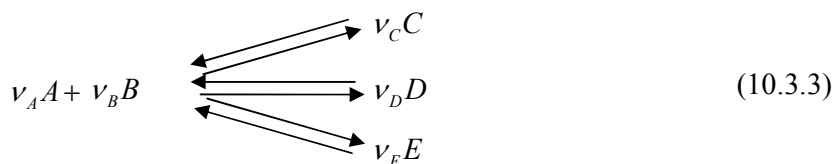
Az összetett egyensúlyokat három nagy csoportra oszthatjuk: lépcsőzetes, párhuzamos és ciklikus egyensúlyokra. Ezenél az eseteknél problémát okoz a sztöchiometriai együtthatók előjeles kezelése, mivel pl. a (10.3.2)-es lépcsőzetes egyensúlynál a köztes komponensek ( $B$  és  $C$ ) egyaránt tekinthetők reaktánsoknak és termékeknek is.

A **sorozatos vagy lépcsőzetes egyensúlyok**hoz olyan átalakulások tartoznak, amelyeknél a kiindulási anyag(ok) és a termék(ek) közötti egyensúly közttermék(ek)en keresztül valósul meg. Az ilyen összetett egyensúlyt az alábbi sémával jellemezhetjük:



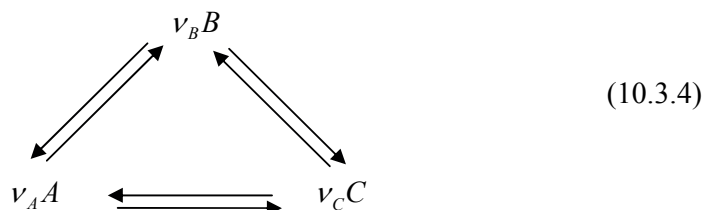
A többértékű savak és bázisok disszociációja, komplexképzések, enzimreakciók valamint a polikondenzációs folyamatok egyensúlyai ebbe a csoportba tartoznak. A lépcsőzetes egyensúlyokat a 10.3.1 fejezetben tárgyaljuk bővebben.

**Párhuzamos egyensúlyok**nál a reaktáns(ok)ból egyidejűleg többféle termék is keletkezhet, ezek mindegyike – a körülményektől függően – akár vissza is alakulhat, biztosítva a reakciók megfordíthatóságát. A párhuzamos egyensúlyokat az alábbi sémával jellemezhetjük:



Párhuzamos egyensúlyokkal gyakran találkozunk olyan szerves vegyületek reakcióinál, ahol izomerek egyidejű keletkezésére lehet számítani. Gondoljunk például alkánok szubsztitúciójára, vagy a toluol nitrálására, ahol orto-, meta- és para helyzetű nitro-toluol keletkezhet egyidőben. Párhuzamos egyensúlyokra a 10.3.2 fejezetben mutatunk példát.

**Ciklikus egyensúlynak nevezzük** az olyan sorozatos egyensúlyokat, amelyeknél az egymást követő részegyensúlyok zárt hurkot alkotnak. Egy ilyen háromlépcsős ciklikus egyensúlyt az alábbi sémával jellemezhetünk:

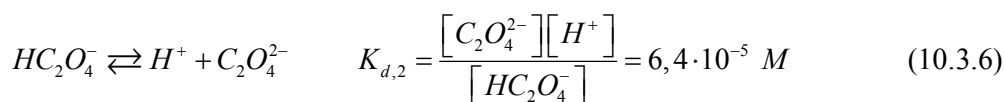
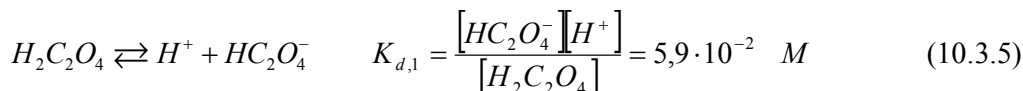


A ciklikus egyensúlyokkal a 10.3.3 fejezetben foglalkozunk. Igen bonyolult, egyidejű párhuzamos és sorozatos egyensúlyok jellemzik fehérjék és más biopolimerek reakcióit. Ezek közül a ligandum egyensúlyokkal foglalkozunk részletesebben a 10.4 fejezetben. Az egyensúlyi viszonyokat igen gyakran – a könnyebb áttekinthetőség kedvéért – a moláris koncentrációkkal jellemezzük, de ne tévesszük szem elől, hogy a termodinamikai leíráshoz szigorúan véve az aktivitások szükségesek.

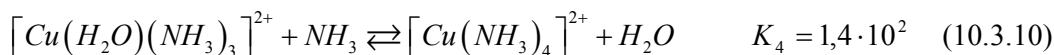
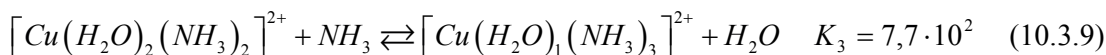
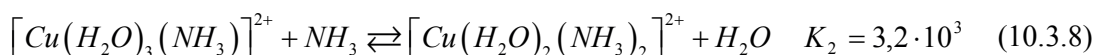
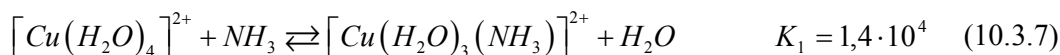


### 10.3.1 Lépcsőzetes egyensúlyok

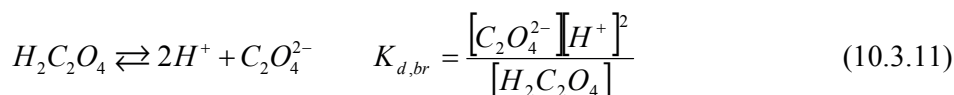
Többértékű savak és bázisok disszociációja lépcsőzetes folyamat, ezért minden egyes lépéshez rendelkezünk külön egy egyensúlyi állandóval. Például a kétértékű oxálsav egymást követő disszociációinak egyensúlyi állandói a következők:



Hasonló módon komplex vegyületekben a központi fémionhoz kapcsolódó különböző számú és megfelelő koordinációban elhelyezkedő ligandumok cseréje is lépcsőzetes mechanizmus szerint történik meg. A réz akvakomplexben a víz ligandumok cseréje ammoniára a következő lépéseken keresztül megy:



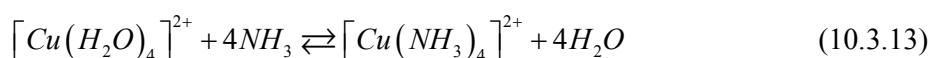
A lépcsőzetes egyensúlyokat jellemezhetjük a nettó egyensúlyi állandóval. Az oxálsav esetén ezt az alábbi sztöchiometriai egyenlet segítségével írjuk fel:



Vegyük észre, hogy a  $K_{d,br}$  nettó disszociációs állandó kifejezhető az egyes lépések egyensúlyi állandóinak a szorzatával:

$$K_{d,br} = \frac{[HC_2O_4^-][H^+]^2}{[H_2C_2O_4]} = \frac{[HC_2O_4^-][H^+]}{[H_2C_2O_4]} \cdot \frac{[C_2O_4^{2-}][H^+]}{[HC_2O_4^-]} = K_{d,1} \cdot K_{d,2} \quad (10.3.12)$$

A rézkomplex ligandumcseréjénél a fentihez hasonló egyszerűsítések ugyanúgy elvégezhetők. A nettó átalakulás



sztöchiometriai egyenletére felírt egyensúlyi állandó,

$$K_{stab} = \frac{[H_2O]^4 [Cu(NH_3)_4]^{2+}}{[Cu(H_2O)_4]^{2+} [NH_3]^4} \quad K_{stab} = 4,7 \cdot 10^{12} \quad (10.3.14)$$

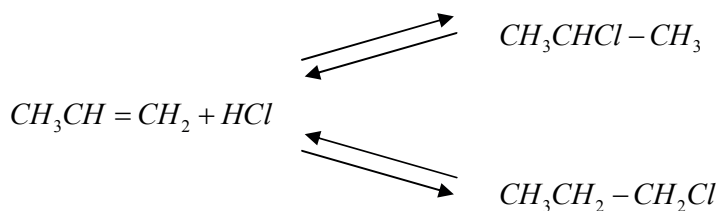
amit az amin komplex  $\beta$  **stabilitási állandó**jának nevezünk, és megegyezik az egyes lépések egyensúlyi állandóinak szorzatával:

$$\beta = K_{stab} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \quad (10.3.15)$$

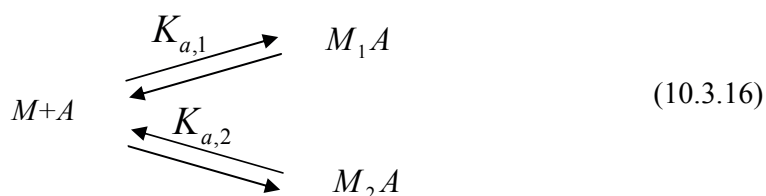
Biopolimerek lépcsőzetes ligandum egyensúlyainak általános elméletével a 10.4 fejezetben foglalkozunk.

### 10.3.2 Párhuzamos egyensúlyok

Vizsgáljunk olyan reaktív rendszert, amelyben kétfunkciós  $M$  jelű molekulák reagálnak az  $A$  jelű molekulákkal. Erre példa a propilén  $HCl$  addíciója:



Az  $M$  molekula két funkciós csoportjának legyen eltérő a reaktivitása, és mindegyik molekula – térszerkezeti okok miatt - csak egyetlen  $A$  jelű molekulát köthessen meg. Jelöljük a kétféle terméket  $M_1A$ - és  $M_2A$ -val. A párhuzamos egyensúlyt az alábbi séma jellemzi:



A két egyensúlyt az alábbi sztöchiometriai egyenletekkel írhatjuk le. Az egyes egyensúlyokat jellemezzük a  $K_{a,1}$  és  $K_{a,2}$  állandókkal:

$$M + A \rightleftharpoons M_1A \quad K_{a,1} = \frac{[M_1A]}{[M][A]} \quad (10.3.17)$$

$$M + A \rightleftharpoons M_2A \quad K_{a,2} = \frac{[M_2A]}{[M][A]} \quad (10.3.18)$$

A fenti két egyenletből kifejezhetjük a szabad  $M$  jelű molekulák koncentrációját:

$$[M] = \frac{[M_1A]}{K_{a,1}[A]} = \frac{[M_2A]}{K_{a,2}[A]} \quad (10.3.19)$$

Ennek segítségével pedig megadhatjuk a kétféle termék koncentrációjának arányát:

$$\frac{[M_1A]}{[M_2A]} = \frac{K_{a,1}}{K_{a,2}} \quad (10.3.20)$$

A (10.3.20)-As egyenletből következik, az hogy az  $A$  jelű molekula a nagyobb egyensúlyi állandóval rendelkező funkciós csoporthoz kötődik jobban, továbbá hogy a termékek aránya megegyezik az egyensúlyi állandók arányával.

Határozzuk meg az egyensúlyi elegy összetételét, amely tartalmaz el nem reagált  $M$  molekulákat, valamint  $M_1A$  és  $M_2A$  vegyületeket. Mivel az  $M$  jelű molekulareszek száma a párhuzamos egyensúly során nem változik, ezért írhatjuk, hogy

$$[M]_o = [M] + [M_1A] + [M_2A] \quad (10.3.21)$$

ahol  $[M]_o$  molekulák kezdeti koncentrációját jelöli. Fejezzük ki az el nem reagált molekulák egyensúlyi koncentrációját a (10.3.17)-Es egyenletből, az  $M_2A$  vegyület egyensúlyi koncentrációját pedig a (10.3.20)-As összefüggésből. Ezeket helyettesítsük be a (10.3.21)-Es egyenletbe. Eredményül kapjuk, hogy

$$[M]_o = \frac{[M_1A]}{K_{a,1}[A]} + [M_1A] + \frac{K_{a,2}}{K_{a,1}} [M_1A] \quad (10.3.22)$$

Ennek átrendezésével megkapjuk azt, hogyan függ az  $M_1A$  jelű vegyület koncentrációja a az  $A$ -jelű anyag egyensúlyi koncentrációjától és a stabilitási állandóktól:

$$[M_1A] = [M]_o \frac{K_{a,1}[A]}{(K_{a,1} + K_{a,2})[A] + 1} \quad (10.3.23)$$

Az  $M_2A$  komplex koncentrációját analóg összefüggés írja le:

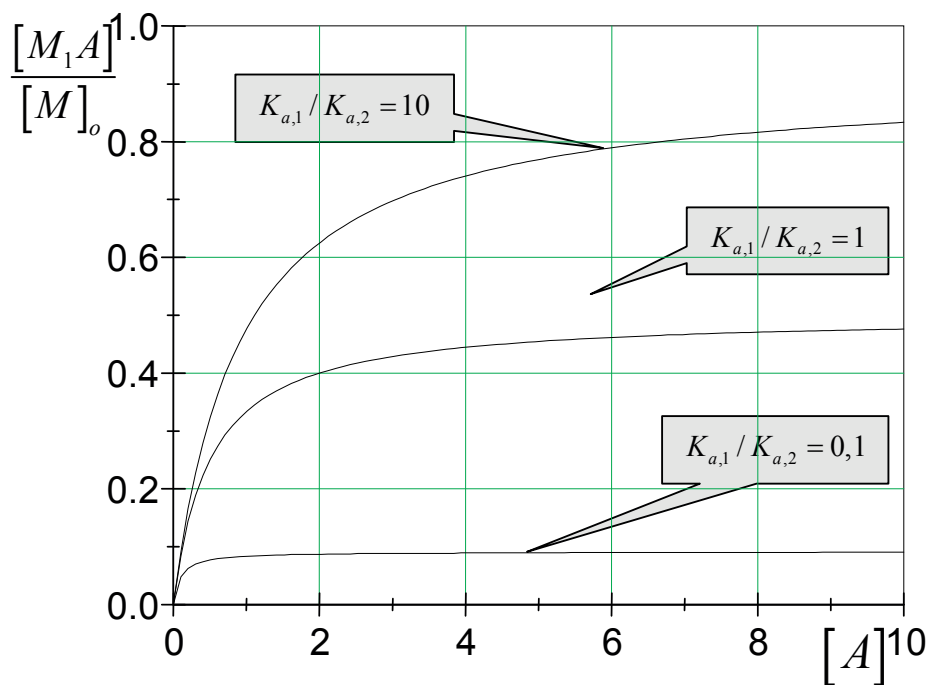
$$[M_2A] = [M]_o \frac{K_{a,2}[A]}{(K_{a,1} + K_{a,2})[A] + 1} \quad (10.3.24)$$

Az  $A$ -jelű reaktáns egyensúlyi koncentrációjának növelésével a termékek koncentrációja növekszik. Igen kis koncentrációknál  $\{(K_{a,1} + K_{a,2})[A] \ll 1\}$  ez a növekedés közel lineáris.

Nagy koncentrációknál  $\{(K_{a,1} + K_{a,2})[A] \gg 1\}$   $M_1A$  és  $M_2A$  koncentrációja telítésbe megy át ahogy azt a 10.3.1 ábra mutatja. Az ábra  $[M_1A]/[M]_o$  hányados értékét mutatja az  $A$  jelű molekula koncentrációjának függvényében az egyensúlyi állandók különböző értéke mellett. Az ábrán látható, hogy az egyensúlyi állandók hányadosa nagymértékben meghatározza a görbék alakját.  $K_{a,1} > K_{a,2}$  eset az  $M_1A$  jelű komponens képződésének kedvez. Az  $A$  jelű anyag koncentrációjának növelésével az  $[M_1A]/[M]_o$  hányados fokozatosan növekszik és tart a 10/11-es határértékhez. A  $K_{a,1}/K_{a,2}$  csökkenésével csökken az  $[M_1A]$  koncentráció és egyre kisebb  $[A]$  értéknél érjük el  $[M_1A]$  telítési szintjét.

Az el nem reagált  $M$  jelű molekulák koncentrációját megkapjuk a (10.3.19)-Es és a fenti egyenlet összevonásával:

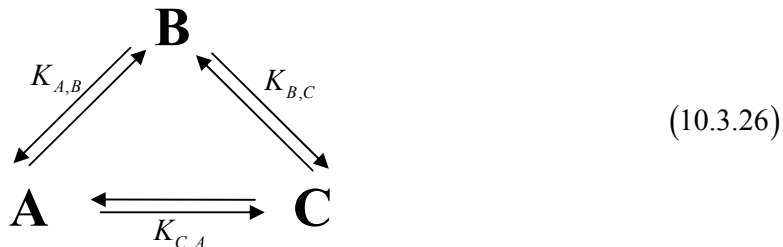
$$[M] = \frac{[M]_o}{(K_{a,1} + K_{a,2})[A] + 1} \quad (10.3.25)$$



**10.3.1 ábra:** Kétfunkciós molekulák párhuzamos egyensúlyában az  $M_1A$  jelű komponens koncentrációjának függése az  $A$  jelű molekulák koncentrációjától.

### 10.3.3 Ciklikus egyensúlyok

Vizsgáljuk meg a ciklikus egyensúlyok alábbi leegyszerűsített modelljét. Három komponens  $A$ ,  $B$  és  $C$  legyen egymással egyensúlyban. Az összetett egyensúlyi rendszert három egyensúlyi állandóval jellemezhetjük.



Jelöljük a három komponens egyensúlyi koncentrációját  $[A]_e, [B]_e, [C]_e$ -vel. A  $K_{A,B}, K_{B,C}$  és  $K_{C,A}$  egyensúlyi állandók rendre:

$$K_{A,B} = \frac{[B]_e}{[A]_e} \quad (10.3.27)$$

$$K_{B,C} = \frac{[C]_e}{[B]_e} \quad (10.3.28)$$

$$K_{C,A} = \frac{[A]_e}{[C]_e} \quad (10.3.29)$$

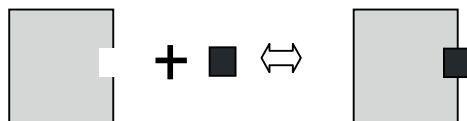
A fenti összefüggésekből következik, hogy a három egyensúlyi állandó nem független egymástól. Ha ugyanis képezzük az egyensúlyi állandók szorzatát, akkor eredményül egyet kapunk.

$$K_{A,B} \cdot K_{B,C} \cdot K_{C,A} = \frac{[B]_e}{[A]_e} \cdot \frac{[C]_e}{[B]_e} \cdot \frac{[A]_e}{[C]_e} = 1 \quad (10.3.30)$$

Tehát bármely két egyensúlyi állandó ismeretében a harmadik meghatározható. Ez az eredmény általánosítható tetszőleges számú egyensúlyból álló ciklikus egyensúlyi rendszerre: Ha  $n$  számú egyensúly van, akkor  $(n-1)$  egyensúlyi állandó ismeretében az  $n$ -edik meghatározható. Amennyiben több ciklus van, akkor minden ciklus eggyel csökkenti a független egyensúlyi állandók számát.

## 10.4 Ligandum egyensúlyok

Rendkívül összetett egyensúlyok jellemzik a biológiai anyagok átalakulásait. Ennek fő oka az, hogy a biológiai molekulák nagy többsége több reaktív csoporttal rendelkezik. Az élettani folyamatokat nagymértékben meghatározó kémiai folyamatokban és egyensúlyokban a reaktív csoportok reagálókészsége nagy szerepet játszik. A kémiai affinitást nem csak a reakcióban résztvevő csoportok szerkezete, hanem azok molekuláris környezete is befolyásolja. A molekuláris környezet kémiai reakciókra gyakorolt hatásának megismerése megkívánja a különböző térbeli helyzetű funkciók csoportok reakcióinak elkülönített tanulmányozását. Élettani szempontból a fehérjék molekuláris kölcsönhatásainak megismerése a legfontosabb. Vannak olyan fehérjék, amelyek nagymolekulákhoz, például DNS-hez kötődnek. Erre példa a bacteriophage 434. A DNS-t kötő fehérjék a kettős hélixben meglévő meghatározott szekvenciájú aminosav sorrendeket „felismerik” majd kötődnek ezekhez. Igen gyakori a fémionok fehérjék általi megkötése. A metallo-enzimekre jellemző, hogy a fehérje több funkciók csoportja kooperatív együttműködésben köti meg az ionokat. Például a cinkionokat a fehérje cisztein részén lévő kénatom és a hisztidin imidazolcsoportjának nitrogénatomja köti meg. Az izomműködés szempontjából fontos kalciumionokat a troponin C nevű fehérje két helikális részén elhelyezkedő aminosavmolekulák oxigénatomjai kötik meg. A hemoglobinban a négy pirrol gyűrű nitrogénje által megkötött Fe(II)-ionok felelősek az oxigén felvételért. E bonyolult kötési mechanizmusokat és egyensúlyokat csak jelentős leegyszerűsítés után lehet egységes elvek alapján tárgyalni. Közös vonása ezen reakcióknak, a **szerkezeti komplementaritás**, ami azt jelenti, hogy a befogó molekula funkciók csoportja tükörképi negatívja a ligandumnak. Ezt mutatják sematikusán a 10.4.1 -10.4.3. ábrák. Ez a szerkezeti komplementaritás teszi lehetővé a nagyon specifikus „kulcs a zárban” típusú kapcsolatot.



**10.4.1 ábra:** Egyetlen funkciók csoporttal rendelkező molekula és ligandum egyensúlyának sematikus ábrázolása

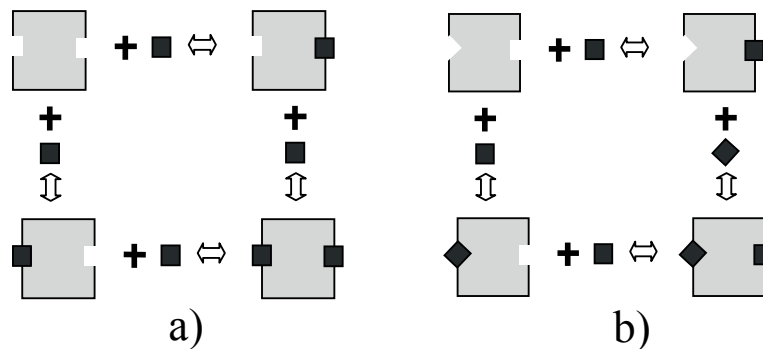
A továbbiakban többfunkciók molekulák kismolekulákkal, vagy ionokkal történő egyensúlyait vizsgáljuk. Az általános tárgyalás érdekében a kötődő egységet **ligandumnak** ( $L$ ), az  $n$  számú funkciók csoporttal rendelkező kötő molekulát **receptor molekulának** ( $M$ ), a reakció végtermékét pedig **molekulakomplexnek** ( $ML$ ) nevezzük. A ligandumok lehetnek kis molekulák, ionok vagy éppen olyan makromolekulák, mint a fehérjék, vagy a nukleinsavak. A receptor molekulák is igen nagy változatosságot mutatnak. Ezek lehetnek enzimek, antitestek, DNS molekulák, vagy proteinek.

A rendkívül változatos kémiai egyensúlyokat a kötött ligandumok száma, a funkciók csoportok reaktivitása és a kötési mechanizmus bonyolultsága alapján több csoportba sorolhatjuk. A kötött ligandumok száma szerint az alábbi megkülönböztetést tehetjük:

- minden egyes többfunkciók receptor molekula csak egyetlen ligandumot köthet meg, a keletkező molekulakomplex  $ML_1$  típusú,
- egyetlen receptor molekula által megkötött ligandumok száma nulla és  $n$  között változhat, a molekulakomplex  $ML_i$  típusú, ahol  $1 < i \leq n$ .

A kötő molekulák funkciós csoportjainak reakcióképessége alapján is különbséget tehetünk:

- a molekula összes funkciós csoportja azonos reaktivitású (10.4.2.a ábra),
- a különböző térbeli helyzetű funkciós csoportok reaktivitása eltérő (10.4.2.b ábra).

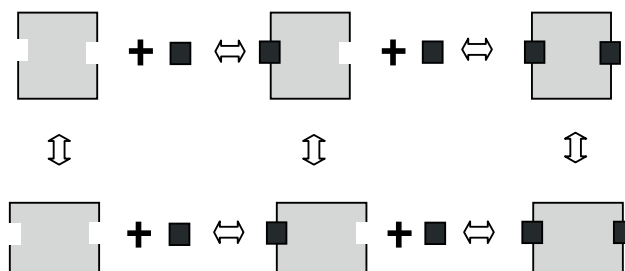


**10.4.2 ábra:** Két azonos (a) és két különböző (b) funkciós csoporttal rendelkező receptor molekula és ligandum egyensúlyának sematikus ábrázolása

A receptor - ligandum kötési reakciók mechanizmusa rendkívül változatos lehet. Az egymás melletti, vagy utáni elemi folyamatok befolyásolhatják egymást. Ebben az esetben két határesetet különböztethetünk meg:

- minden egyes elemi reakciólépés és egyensúly független a többitől,
- a kémiai folyamatok együttműködést (kooperativitást) mutatnak.

A fehérjék igen gyakran többféle térszerkezetben létezhetnek. A térszerkezetek aránya is jellemzhető egyensúlyi állandóval. A ligandumok reakciója megváltoztathatja a molekula térszerkezeteinek arányát és ennek következtében a funkciós csoport(ok) reaktivitását is. Ilyen összetett egyensúlyt mutat a 10.4.3 ábra.



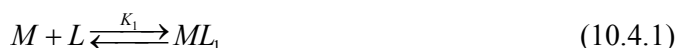
**10.4.3.ábra:** Két eltérő funkciós csoporttal rendelkező makromolekula és ligandum egyensúlya. A ligandum kötődése megváltoztathatja a molekula kétféle térszerkezetének arányát.



A ligandumok kötődésének mértékét az  $Y$  **kötésfok**kal jellemezhetjük. Ez megadja egyetlen receptor molekulához kötött ligandumok átlagos számát. Ha a receptor molekulák csak egyetlen ligandumot köthetnek meg, akkor a kötésfok maximális értéke egy ( $0 \leq Y \leq 1$ ). Több ligandum kötése esetén a kötésfok maximális értéke megegyezik az egyetlen receptor molekula által megköthető ligandumok  $n$  számával ( $0 \leq Y \leq n$ ).

Ha a receptor molekulák csak egyetlen ligandumot köthetnek meg, akkor a kötésfok megadja, hogy az egyensúlyi elegyben lévő receptor-molekulák hányadrésze tartalmaz ligandumot. Ha állandó térfogatú rendszert vizsgálunk, akkor a molekulák száma helyett a velük arányos mólokban kifejezett koncentrációkat használhatjuk.

Példaként vizsgáljuk meg az alábbi ligandum egyensúlyt:



Ebben az esetben az  $Y$  kötésfok meghatározásához ismernünk kell a ligandumot tartalmazó receptor molekula  $[ML_1]$  elegybeli egyensúlyi koncentrációját, valamint az összes molekula mennyiségét. Ez utóbbi a ligandumot tartalmazó és nem tartalmazó molekulák moláris koncentrációjának összege:  $[M] + [ML_1]$ . A kötésfok a két mennyiség hányadosa:

$$Y = \frac{[ML_1]}{[M] + [ML_1]} \quad (10.4.2)$$

ahol  $[M]$  a ligandumot nem tartalmazó molekulák moláris koncentrációját jelöli. Mivel a receptor molekulák száma a ligandumok kötődése során nem változik, ezért minden esetben fennáll az alábbi összefüggés:

$$[M_o] = [M] + [ML_1] \quad (10.4.3)$$

ahol  $[M_o]$  a receptor molekulák teljes koncentrációját jelöli, függetlenül attól, hogy tartalmaznak-e ligandumot, vagy sem. A (10.4.1)-es egyensúlyhoz az alábbi egyensúlyi állandó tartozik:

$$K_1 = \frac{[ML_1]}{[M][L]} \quad (10.4.4)$$

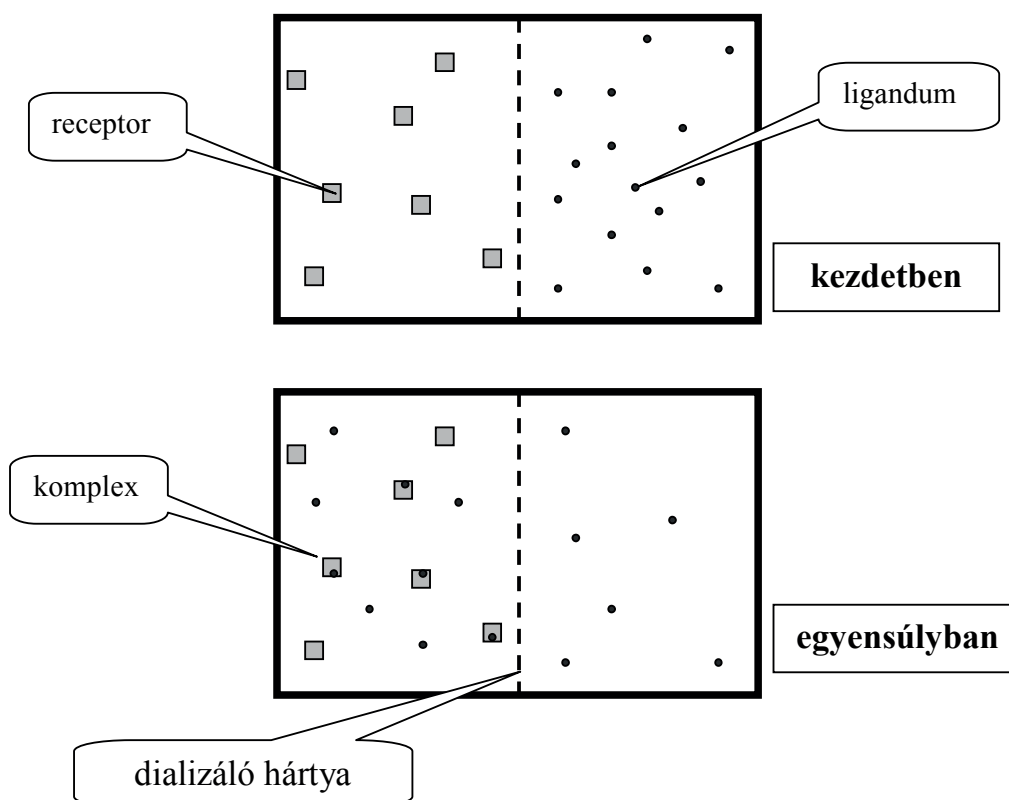
A kötésfokot kifejezhetjük az egyensúlyi állandó és az egyensúlyi ligandum koncentráció segítségével is:

$$Y = \frac{K_1 [M][L]}{[M] + K_1 [M][L]} = \frac{K_1 [L]}{1 + K_1 [L]} \quad (10.4.5)$$

A ligandumok reakcióinak egyensúlyát az  $Y = f([L])$  **kötési izoterma** jellemzi, amely az  $[L]$  egyensúlyi ligandum koncentráció függvényében adja meg a kötésfokot. Vegyük észre, hogy a (10.4.5)-ös kötési izoterma nagyfokú hasonlóságot mutat a (9.1.26)-os Langmuir-típusú adszorpciós izotermához.

A kötésfokot, valamint a kötési izotermát leggyakrabban az **egyensúlyi dialízis** módszerével határozzák meg. Ennek lényege, hogy a receptor molekulákat tartalmazó oldatot dializáló hártával választják el a ligandum oldatától. A félig áteresztő hártya a ligandumokat átengedi, de a receptor molekulákat nem. A ligandum koncentrációban mutatkozó kezdeti különbség a koncentráció kiegyenlítődési folyamat során fokozatosan csökken, majd eltűnik. Egyensúlyban a dializáló hártya mindkét oldalán azonos lesz a nem kötött ligandumok koncentrációja. A kezdeti és az egyensúlyi koncentrációk különbségéből számítható ki a receptor molekulák által megkötött ligandumok száma, a kötésfok.

A továbbiakban leegyszerűsített modellek segítségével tanulmányozzuk a fent vázolt eseteket. Az egyensúlyt az elegy összetételével, a molekulakomplex sztöchiometriájával és a kötési izotermával jellemezzük.



**10.4.4.ábra:** A kötésfok meghatározása egyensúlyi dialízissel.

### 10.4.1 Egyféle ligandum egyensúlya többfunkciós receptor molekulával.

Vizsgáljunk egy olyan receptor molekulát, amely  $n_f$  számú funkciós csoporttal rendelkezik. Ezek bármelyike reakcióba léphet egy szabad ligandummal, de minden egyes receptor legfeljebb egy ligandumot köthet meg. A kémiai reakció eredményeképpen a ligandumok egy jelentős része megkötődik, egyensúly alakul ki az  $ML$  molekulakomplexek, a ligandumot nem tartalmazó  $M$  receptor molekulák és a szabad  $L$  ligandumok között.



Az egyensúlyi koncentrációkat a  $K_a$  egyensúlyi állandó ismeretében határozhatjuk meg. A  $K_a$  egyensúlyi állandót **stabilitási állandónak** nevezzük. A stabilitási állandó dimenziója – a fenti példánál maradva - reciprok koncentráció.

$$K_a = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (10.4.7)$$

Minél nagyobb a stabilitási állandó, annál stabilisabb a a képződő termék és annál kevésbé megy végbe a reakció az ellentétes (baloldali) irányban. Gyakran írjuk fel a (10.3.30)-as egyensúly fordítottját. Ebben az esetben a  $K_a$  egyensúlyi állandó helyett a  $K_d$  disszociációs (vagy instabilitási) állandó jellemzi az egyensúlyi összetételt. Ez utóbbi koncentráció dimenziója. A stabilitási- és a disszociációs állandó kapcsolata:

$$K_d = \frac{[M][L]}{[ML]} \quad K_d = \frac{1}{K_a} \quad (10.4.8)$$

A fenti egyenletekből kifejezhetjük a ligandumot tartalmazó és az azt nem tartalmazó receptor molekulák koncentrációjának hányadosát:

$$\frac{[ML]}{[M]} = K_a \cdot [L] = \frac{[L]}{K_d} \quad (10.4.9)$$

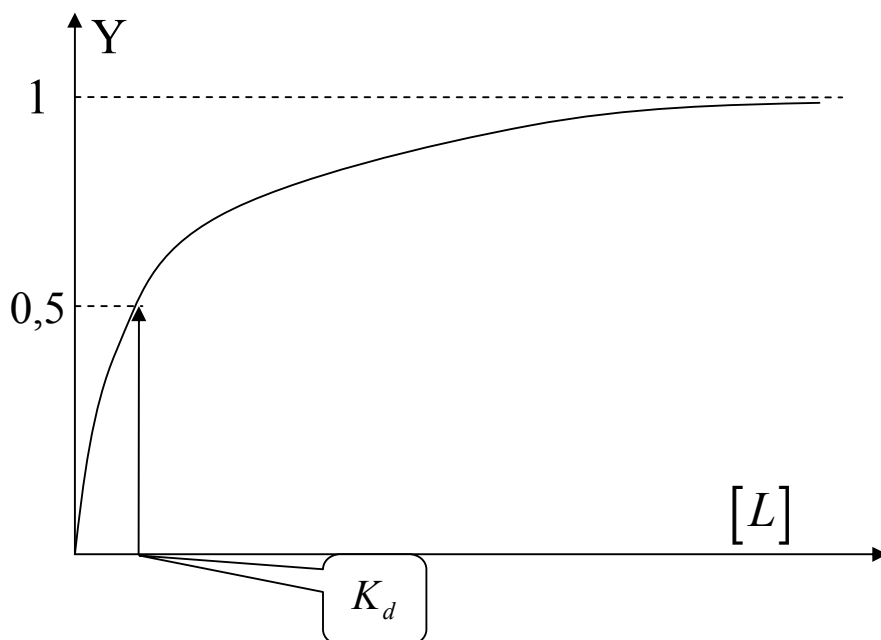
A fenti összefüggésből látszik, hogy minél nagyobb  $K_a$  értéke, annál nagyobb a ligandumok kötődésének mértéke. Ha a fenti hányados értékét behelyettesítjük a kötésfok (10.4.2)-es kifejezésébe, akkor a 10.4.5. ábrán látható kötési izotermához jutunk:

$$Y = \frac{[ML]}{[M] + [ML]} = \frac{K_a [L]}{1 + K_a [L]} = \frac{[L]}{K_d + [L]} \quad (10.4.10)$$

Ebből kiolvasható, hogy  $K_d$  (vagy  $K_a$ ) és  $[L]$  viszonya határozza meg a kötődés mértékét. Ha a ligandum koncentrációja kisebb, mint  $K_d$ , akkor a kötődés kismértékű. Ha  $[L] = K_d$ , akkor a receptor molekulák éppen fele köt meg ligandumot ( $Y=1/2$ ). Ahhoz, hogy a

receptorok 90%-a ( $Y=0,9$ ) létesítsen kötést, annak feltétele:  $[L] = 9K_d$ . 99%-os kötésfokhoz pedig  $[L] = 99K_d$  nagyságú ligandum koncentráció szükséges.

Vegyük észre, hogy a kötési izoterma a gázadszorpciónál tárgyalt Langmuir-típusú izotermához hasonló, ezért a (10.4.10)-es egyenletet **Hill-Langmuir egyenletnek** nevezik a szakirodalomban<sup>2</sup>.



**10.4.5.ábra:** A kötési izoterma a Hill-Langmuir egyenlet alapján

Az egyensúlyi elegy összetételének ismeretében meghatározhatjuk a ligandumok kötésének egyensúlyi állandóját. A kiértékeléshez célszerű a (10.4.10)-es egyenletet az alábbi formában linearizálni:

$$\frac{Y}{[L]} = -K_a \cdot Y + K_a = -\frac{1}{K_d} \cdot Y + \frac{1}{K_d} \quad (10.4.11)$$

A kötési izoterma fenti linearizált változatát **Scatchard egyenletnek** nevezik a szakirodalomban.

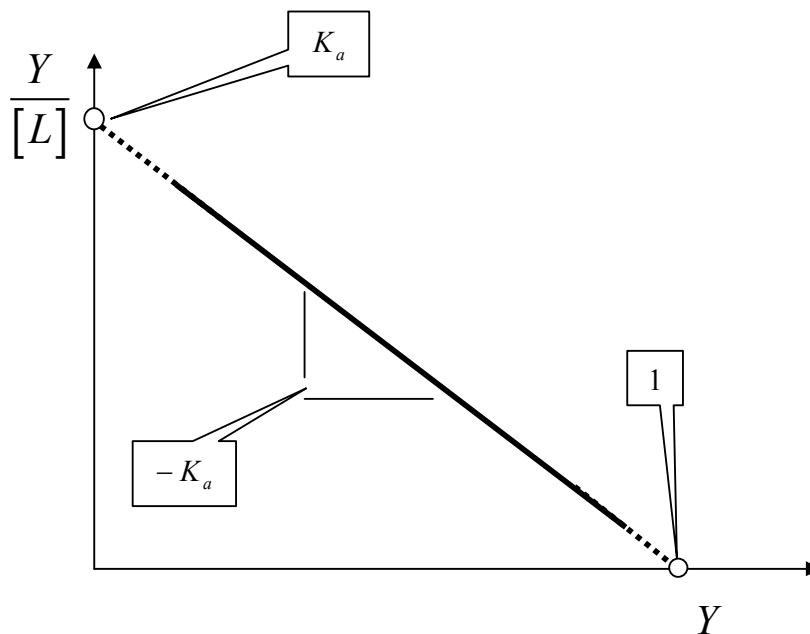
A 10.4.6 ábra mutatja az  $Y/[L]$  mennyiséget  $Y$  függvényében. Az ábrán látható egyenesnek az abszcisszán vett tengelymetszete a stabilitási állandó, meredeksége pedig ennek a negatívját adja meg.

Határozzuk meg a Scatchard egyenes ordinátán vett tengelymetszetét. Ennek érdekében cseréljük fel a (10.4.11)-es egyenlet függő és független változóit, azaz képezzük az inverz függvényt.

<sup>2</sup> A Nobel –díjas Archibald Vivian Hill (1886-1977) cambridgei egyetemi tanulmányai alatt 1909 ben vezette le ezt az összefüggést.

$$Y = 1 - \frac{1}{K_a} \frac{Y}{[L]} \quad (10.4.12)$$

A fenti kifejezésből látszik, hogy a Scatchard egyenes az  $Y/[L] \rightarrow 0$  határesetben (ami megfelel az  $[L] \rightarrow \infty$  határesetnek) az  $Y$  tengelyt az 1-es értéknél metszi. Ez az érték megegyezik az egy molekulára jutó kötések számával.

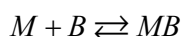


**10.4.6 ábra:** A kötési izoterma Scatchard<sup>3</sup>-féle linearizált alakja

<sup>3</sup> George Scatchard amerikai fiziko-kémikus (1892-1973)

#### 10.4.2 Kétféle ligandum kompetitív egyensúlya többfunkciós receptor molekulával

Vizsgáljunk most olyan reaktív rendszert, amelyben kétféle ligandum kötődhet a többfunkciós receptor molekulákhoz. Ezek bármelyik funkciós csoportja reakcióba léphet a szabad ligandumokkal, de minden egyes molekula legfeljebb egy ligandumot köthet meg. A kémiai reakció eredményeképpen verseny alakul ki a ligandumok között. Jelöljük a kétféle ligandumot  $A$ -val és  $B$ -vel. Az egymás melletti egyensúlyokat az alábbi két sztöchiometriai egyenlettel írhatjuk le:



Mindkét egyensúlyt jellemezhetjük akár a stabilitási, akár a disszociációs állandójával. Most használjuk ez utóbbit.

$$K_{d,A} = \frac{[M][A]}{[MA]} \quad (10.4.14)$$

$$K_{d,B} = \frac{[M][B]}{[MB]} \quad (10.4.15)$$

A fenti két egyenletből kifejezhetjük a szabad receptor molekulák koncentrációját:

$$[M] = \frac{[MA]K_{d,A}}{[A]} = \frac{[MB]K_{d,B}}{[B]} \quad (10.4.16)$$

ebből pedig az  $A$  és  $B$  jelű ligandumot megkötött molekulák koncentrációjának hányadosát:

$$\frac{[MA]}{[MB]} = \frac{K_{d,B}}{K_{d,A}} \cdot \frac{[A]}{[B]} = \frac{K_{a,A}}{K_{a,B}} \cdot \frac{[A]}{[B]} \quad (10.4.17)$$

A fenti egyenletből kiolvasható, hogy a nagyobb stabilitási állandójú ligandum jobban kötődik a receptorhoz. A ligandum kötésfoka azonban a koncentráció viszonyoktól is függ. Ha a két ligandum azonos koncentrációban van jelen,  $[A] = [B] = 10^{-5} \text{ M}$ <sup>1</sup>, de a disszociációs állandók jelentősen különböznek, például  $K_{d,A} = 10^{-3} \text{ M}$  és  $K_{d,B} = 10^{-6} \text{ M}$ , akkor a receptor molekula gyakorlatilag csak a kisebb  $K_d$ -val rendelkező ligandumot köti meg:  $[MA]/[MB] = 10^{-3}$ . A koncentráció arányok megválasztásával ellensúlyozni lehet a stabilitási állandókban megmutatkozó különbséget. Az  $A$  jelű ligandum koncentrációjának jelentős növelésével a  $[MA]/[MB]$  arány is nagyobb lesz.

---

<sup>1</sup> Az álló  $M$ -betűvel moláris koncentrációt jelölünk

Határozzuk meg az egyensúlyi elegy összetételét. Ez tartalmaz el nem reagált  $M$  molekulákat, valamint  $MA$  és  $MB$  komplexeket. Mivel a receptor molekulák száma a ligandum egyensúly során nem változik, ezért írhatjuk, hogy

$$[M]_o = [M] + [MA] + [MB] \quad (10.4.18)$$

ahol  $[M]_o$  a makromolekulák kezdeti koncentrációját jelöli. Fejezzük ki a kötésben részt nem vevő makromolekulák egyensúlyi koncentrációját a (10.4.14)-es egyenletből, valamint az  $MB$  molekulakomplexek egyensúlyi koncentrációját a (10.4.17)-es összefüggésből. Ezeket helyettesítsük be a (10.4.18)-as egyenletbe. Eredményül kapjuk, hogy

$$[M]_o = K_{d,A} \frac{[MA]}{[A]} + [MA] + \frac{[B]}{[A]} \frac{K_{d,A}}{K_{d,B}} [MA] \quad (10.4.19)$$

Ennek átrendezésével megkaphatjuk azt, hogyan függ az  $MA$  komplex koncentrációja a ligandumok koncentrációjától és a disszociációs állandóktól:

$$[MA] = [M]_o \cdot \frac{[A]}{[A] + K_{d,A} \left( 1 + \frac{[B]}{K_{d,B}} \right)} \quad (10.4.20)$$

Az  $MB$  komplex koncentrációjára is analóg kifejezés vezethető le:

$$[MB] = [M]_o \cdot \frac{[B]}{[B] + K_{d,B} \left( 1 + \frac{[A]}{K_{d,A}} \right)} = [M]_o \cdot \frac{[B]}{[B] + K_{d,B}^*} \quad (10.4.21)$$

A párhuzamos egyensúly analízise azt mutatja, hogy a molekulakomplexek képződése ebben az esetben is a Hill-Langmuir típusú izotermával jellemezhető, amennyiben a két ligandum valamelyikének a koncentrációját állandó értéken tartjuk. A kötődés mértéke azonban nem csak a vizsgált ligandum disszociációs állandójától, hanem a másik ligandum mennyiségétől is függ. A kötési izoterma (10.4.1) alapján:

$$Y = \frac{[B]}{[B] + K_{d,B}^*} \quad (10.4.22)$$

ahol az  $A$  jelű ligandum koncentrációjának állandósága mellett a  $B$  ligandum kötődését a  $K_{d,B}^*$  látszólagos disszociációs állandóval jellemezhetjük. Ennek értéke azonban függ az  $A$  ligandum koncentrációjától és annak disszociációs állandójától is:

$$K_{d,B}^* = K_{d,B} \left( 1 + \frac{[A]}{K_{d,A}} \right) \quad (10.4.23)$$

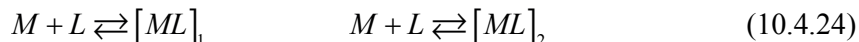
Ha az  $A$  ligandumot nagy feleslegben alkalmazzuk, akkor koncentrációja állandónak tekinthető.

A 9.1.2.1 fejezetben láttuk, hogy a Langmuir izoterma alakját nagymértékben befolyásolja az izoterma egyenlet állandója. Ez a hatás ligandumok kötődésénél is megmutatkozik. Minél nagyobb a látszólagos disszociációs állandó értéke, annál nagyobb a telítési fok. Az is kiolvasható a fenti két egyenletből, hogy a  $B$  jelű ligandum kötődése visszaszorítható az  $A$  ligandum koncentrációjának növelésével. Ebben az esetben a  $K_{d,B}^*$  látszólagos disszociációs állandó (10.4.12) szerint növekszik. Természetesen ez az állítás fordítva is igaz, ha az  $A$  jelű ligandum kötődését vizsgáljuk a  $B$  ligandum koncentrációjának állandósága mellett.



### 10.4.3 Ligandumok egyensúlya bifunkciós receptor molekulákkal

Vizsgáljunk olyan reaktív rendszert, amely egyféle ligandumot tartalmaz, de ezek két eltérő tulajdonságú funkciós csoporttal reagálhatnak. A funkciós csoportok bármelyike egymástól függtelenül léphet reakcióba a szabad ligandumokkal, de minden receptor legfeljebb egy ligandumot köthet meg az alábbi egyensúly szerint.



ahol  $[ML]_1$  és  $[ML]_2$  jelöli az eltérő funkciós csoportok által megkötött molekulakomplexekeket. A fenti folyamathoz kétféle stabilitási állandó tartozik:  $K_{a,1}$  és  $K_{a,2}$ .

$$K_{a,1} = \frac{[ML]_1}{[M][L]} \quad \text{és} \quad K_{a,2} = \frac{[ML]_2}{[M][L]} \quad (10.4.25)$$

A ligandumot tartalmazó molekulák koncentrációja:  $[ML] = [ML]_1 + [ML]_2$ . Mindkét funkciós csoport egyensúlyához hozzárendelhetünk egy-egy (10.4.9)-szerint definiált kötési fokot. A két kötési fok összege adja meg azt, hogy az egyensúlyi elegyben lévő receptor molekulák hányadrésze tartalmaz kötött állapotban ligandumot.

$$Y = Y_1 + Y_2 \quad (10.4.26)$$

A fenti egyenlet felhasználásával kifejezhetjük a kötési fokot a ligandum koncentráció segítségével és a kötési izotermára kapjuk, hogy:

$$Y = \frac{K_{a,1}[L]}{1 + K_{a,1}[L]} + \frac{K_{a,2}[L]}{1 + K_{a,2}[L]} \quad (10.4.27)$$

A fenti egyenlet Scatchard féle ábrázolásban már nem egyetlen egyenest ad, hanem két egyenes összege, ahogy azt a 10.4.7 ábra mutatja.

$$\frac{Y}{[L]} = \frac{Y_1}{[L]} + \frac{Y_2}{[L]} = -K_{a,1} \cdot Y_1 + K_{a,1} - K_{a,2} \cdot Y_2 + K_{a,2} \quad (10.4.28)$$

Határozzuk meg a tengelymetszetek értékét. Az ordináta metszéspontjához tartozó  $Y/[L]$  érték könnyen meghatározható, ha figyelembe vesszük azt, hogy az  $Y \rightarrow 0$  feltétel automatikusan az  $Y_1 \rightarrow 0$  és  $Y_2 \rightarrow 0$  feltétel teljesülését is jelenti. Ebből következik, hogy

$$\lim_{Y \rightarrow 0} \frac{Y}{[L]} = \lim_{Y \rightarrow 0} (-K_{a,1} \cdot Y_1 + K_{a,1} - K_{a,2} \cdot Y_2 + K_{a,2}) = K_{a,1} + K_{a,2} \quad (10.4.29)$$

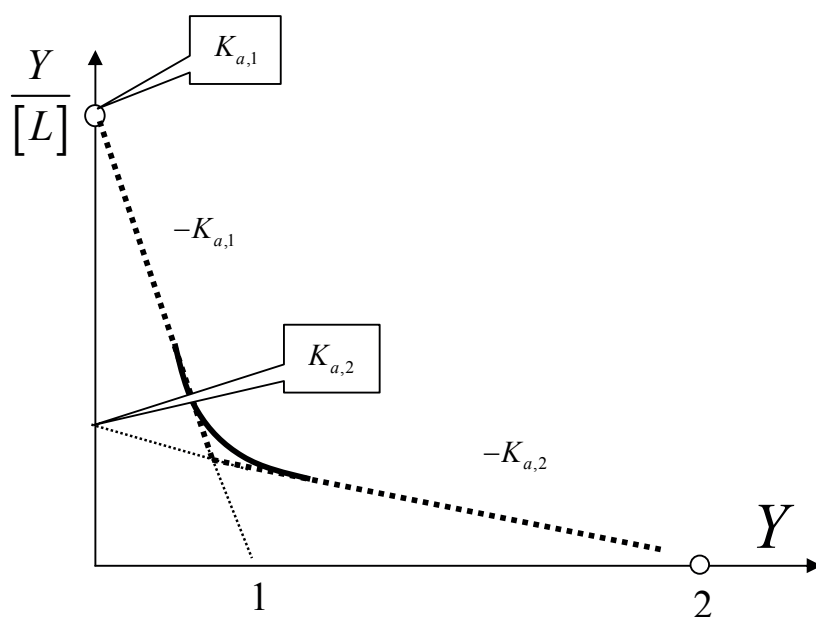
A Scatchard görbe ordináta metszete a kétfajta funkciós csoport stabilitási állandójának összegét adja meg. A másik tengely metszéspontjának meghatározásához a 10.3.1.1 fejezetben bemutatott utat követjük. A (10.4.10)-es és a (10.4.27)-es összefüggések alapján írhatjuk, hogy

$$Y = 1 - \frac{1}{K_{a,1}} \frac{Y_1}{[L]} + 1 - \frac{1}{K_{a,2}} \frac{Y_2}{[L]} \quad (10.4.30)$$

Most azt használjuk ki, hogy az  $Y/[L] \rightarrow 0$  határeset automatikusan az  $Y_1/[L] \rightarrow 0$  és  $Y_2/[L] \rightarrow 0$  feltételek teljesülését is jelenti. Ezt figyelembe véve a Scatchard-görbe ordinátán lévő tengelymetszetére kapjuk, hogy

$$\text{ha } Y/[L] \rightarrow 0, \quad \text{akkor } Y \rightarrow 2 \quad (10.4.31)$$

Ha a két stabilitási állandó jelentősen különbözik egymástól, akkor  $Y/[L]$  az  $Y$  függvényében két egymást metsző egyenest ad. Ezen egyenesek tengelymetszete ad felvilágosítást a kémiai egyensúlyt jellemző paraméterekről.

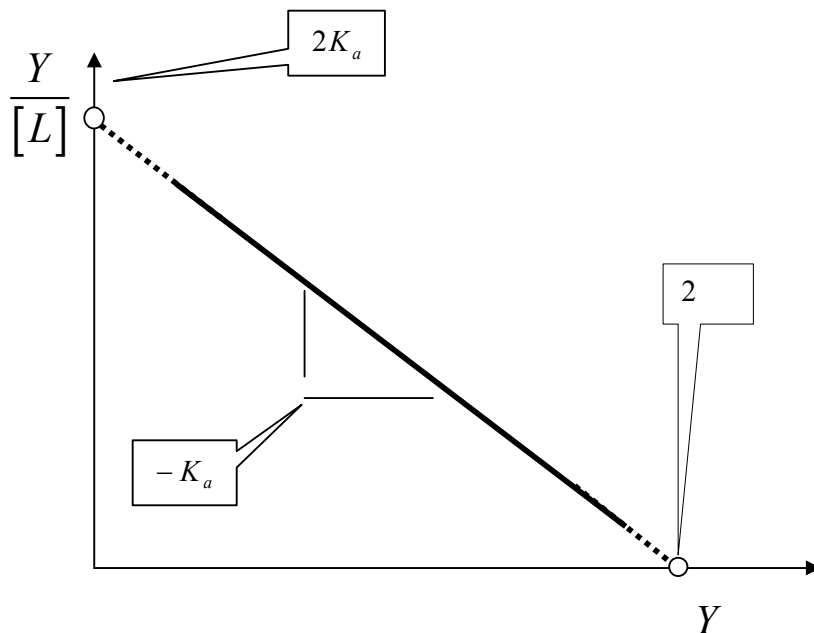


**10.4.7 ábra:** Kétféle ligandum kötési izotermájának Scatchard-féle ábrázolása

Az itt elmondottakból következik, hogy ha a receptor molekula két azonos stabilitási állandójú funkciós csoportja ( $K_{a,1} = K_{a,2} \equiv K_a$ ) lép reakcióba a ligandumokkal, akkor a kötési izoterma alakja

$$Y = \frac{2 \cdot K_a [L]}{1 + K_a [L]} \quad (10.4.32)$$

Ebben az esetben a Scatchard-féle ábrázolás olyan egyenest ad, amelynek az egyik tengelymetszete a stabilitási állandó kétszerese, a másik meg a makromolekula funkciós csoportjainak száma.



**10.4.8 ábra:** A kötési izoterma Scatchard-féle linearizált alakjának ábrázolása kétfunkciós receptor molekula esetén. A molekula funkciós csoportjainak reaktivitása megegyezik.

#### 10.4.4 Sorozatos egyensúlyok

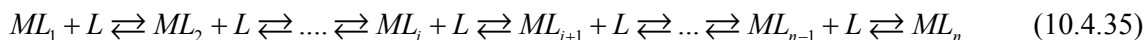
Vizsgáljunk olyan receptor molekulákat, amelyeknek  $n$  számú funkciós csoportja van. Ezek bármelyike reakcióba léphet a szabad ligandumokkal a kötések számának korlátozása nélkül. Az egyes kémiai egyensúlyok egymástól teljes mértékben függetlenek. A kémiai reakció eredményeképpen a ligandumok jelentős része megkötődik. Tételezzük fel, hogy egy  $M$  jelű receptor reakcióba lép a ligandummal és e reakció terméke  $ML_1$  lesz.



Az  $ML_1$ -jelű anyag kétféle reakcióban vehet részt. Vissza alakulhat a fenti egyenlet szerint,  $M$ -et és  $L$ -t eredményezve, vagy tovább reagálhat az  $L$ -el és  $ML_2$ -vé alakulhat:



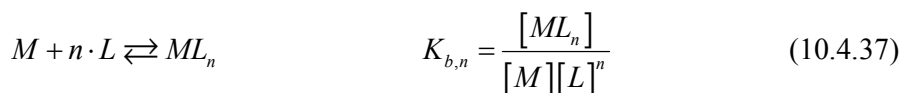
A sor folytatódhat, ha  $ML_2$ -nek továbbra is ugyanezek a lehetőségei. Ha  $n$  számú reakciólépést tekintünk, akkor a sorozatos egyensúlyt az alábbi egyenletekkel jellemezhetjük:



Minden egyes részegyensúlyhoz rendelhetünk egy  $K_i$  egyensúlyi állandót. Ekkor az egyensúlyi állandók sorozatát kapjuk:  $K_1, K_2, K_3, \dots, K_i, \dots, K_n$ , ahol

$$K_1 = \frac{[ML_1]}{[M][L]} \quad K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML_1][L]} \quad K_i = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}][L]} \quad K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} \quad (10.4.36)$$

Ha a (10.4.35)-ös sorozatos egyensúlyt nem részleteiben nézzük, akkor a  $K_{br}$  bruttó egyensúlyi állandót az alábbi sztöchiometriai egyenlet alapján határozhatjuk meg:



Vizsgáljuk meg, milyen kapcsolat van a  $K_{b,n}$  bruttó egyensúlyi állandó és a részlépések  $K_i$  egyensúlyi állandói között. Mivel mindegyik  $K_i$  kifejezés nevezője tartalmazza az előző  $(i-1)$ -edik lépés  $ML_{i-1}$  termékének koncentrációját, ezért a sorozatban az egymást követő egyensúlyi állandók összekapcsolhatók.



$$ML_2 + L \rightleftharpoons ML_3 \quad K_3 = \frac{[ML_3]}{[ML_2][L]} \quad K_3 = \frac{[ML_3]}{K_2 K_1 [M][L]^3} \quad (10.4.40)$$

$$ML_{i-1} + L \rightleftharpoons ML_i \quad K_i = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}][L]} \quad K_i = \frac{[ML_i]}{K_1 K_2 \dots K_{i-1} [M][L]^i} \quad (10.4.41)$$

$$ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n \quad K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} \quad K_n = \frac{[ML_n]}{\prod_{j=1}^{n-1} K_j \cdot [M][L]^n} \quad (10.4.42)$$

ahol  $\prod_{j=1}^{n-1} K_j$  a  $K_1 K_2 K_3 \dots K_i \dots K_{n-1}$  szorzatot,  $[ML_i]$  pedig az  $i$  számú lépés utáni termék koncentrációját jelöli.

A (10.4.37)-es és (10.4.42)-es egyenletek összehasonlításából rögtön következik, hogy a **bruttó egyensúlyi állandó a lépcsőzetes részegyensúlyi állandók szorzata**:

$$K_{b,n} = \prod_{j=1}^n K_j \quad (10.4.43)$$

Meghatározhatjuk az  $i$ -számú  $L$  ligandumot megkötött molekulák  $[ML_i]$  koncentrációját is. A (10.4.41)-es egyenlet alapján írhatjuk, hogy

$$[ML_i] = K_1 K_2 \dots K_i [M][L]^i = \prod_{j=1}^i K_j [M][L]^i \quad (10.4.44)$$

Abban az esetben, ha az egymást követő részegyensúlyok egyensúlyi állandója megegyezik  $K_1 = K_2 = \dots K_i \dots = K_n \equiv K_a$ , akkor a fenti összefüggések lényegesen egyszerűsödnek. A bruttó egyensúlyi állandó kapcsolata az egyedi egyensúlyi állandóval:

$$K_{b,n} = K_a^n \quad (10.4.45)$$

Az  $i$ -edik egyensúlyban lévő termék koncentrációja ( $K_{b,i} = K_a^i$ ),

$$[ML_i] = K_a^i [M][L]^i \quad (10.4.46)$$

a végterméké pedig ( $K_{b,n} = K_a^n$ )

$$[ML_n] = K_a^n [M][L]^n \quad (10.4.47)$$

A továbbiakban határozzuk meg a kötésfokot és a kötési izotermát abban az esetben, amikor az összes részegyensúlyi állandó azonos. Ezt megkapjuk, ha elosztjuk a kötött ligandumok koncentrációját a teljes receptor koncentrációval. A kötött ligandumok  $[ML^*]$  koncentrációja:

$$[ML^*] = [ML_1] + 2[ML_2] + \dots i[ML_i] + \dots (n-1)[ML_{n-1}] + n[ML_n] \quad (10.4.48)$$

ahol  $[ML_i]$  az  $i$  számú ligandumot kötött receptor molekula moláris koncentrációját jelöli.

A kötésfok (10.4.9)-es definíciója szerint az eredmény:

$$Y = \frac{[ML_1] + 2[ML_2] + 3[ML_3] + \dots + n[ML_n]}{[M] + [ML_1] + [ML_2] + [ML_3] + \dots + [ML_n]} = \frac{\sum_{i=1}^n i[ML_i]}{\sum_{i=0}^n [ML_i]} = \frac{\sum_{i=1}^n i[ML_i]}{[M]_o} \quad (10.4.49)$$

Felhasználva a (10.4.43)-as összefüggést, a kötésfokra írhatjuk, hogy

$$Y = \frac{\sum_{i=1}^n i[ML_i]}{[M]_o} = \frac{\sum_{i=1}^n iK_{b,i} [L]^i}{\sum_{i=0}^n K_{b,i} [L]^i} \quad (10.4.50)$$

A kötésfok fenti definícióját **Adair egyenlet**nek nevezik a szakirodalomban<sup>1</sup>.

Ha a receptor molekula csak egyetlen ligandumot köt meg ( $n=1$ ), akkor az Adair egyenlet visszaadja a (10.4.9)-es Hill-Langmuir egyenletet:

$$Y = \frac{K_1 [L]}{1 + K_1 [L]} \quad (10.4.51)$$

Több kötött ligandum esetén a (10.4.50)-es meglehetősen bonyolult összegzés helyett egyszerűbb utat követünk. Válasszuk ki a receptor molekula egy tetszőleges  $s$ -edik funkciós csoportját. Ennek a reakciója leírható a (10.4.33)-as egyensúlyi egyenlettel. A  $s$ -edik helyen kötött ligandumot tartalmazó molekulakomplex  $[ML_1]_s$  koncentrációja a  $K_a$  stabilitási állandótól és a ligandum koncentrációtól függ:

$$[ML_1]_s = K_a [M][L] \quad (10.4.52)$$

Erre az egyensúlyra éppúgy ráillik a (10.4.33)-es egyensúly, mint az összes többi  $s$ -től különböző sorszámú funkciós csoport egyensúlyára. Ha a stabilitási állandók megegyeznek, akkor minden egyes funkciós csoportra felírhatjuk a (10.4.52)-es egyenletet. A ligandumot tartalmazó receptor molekulák teljes számát az egyes helyekre vonatkozó összegzés adja meg:

$$[ML^*] = \sum_{s=1}^n [ML_1]_s = n \cdot [ML_1]_s = n \cdot K_a [M][L] \quad (10.4.53)$$

Ennek ismeretében már meghatározhatjuk a kötésfokot:

$$Y = \frac{n \cdot K_a [L]}{1 + K_a [L]} \quad (10.4.54)$$

<sup>1</sup> Gilbert Smithson Adair (1896-1979) angol orvos

Egymástól független, azonos reaktivitású funkciós csoportokkal rendelkező molekulák egyensúlya egyfajta ligandumokkal a Hill-Langmuir típusú izotermával írható le. Vegyük észre azt, hogy a fenti összefüggés  $n$  szerese az egyetlen funkciós csoportot tartalmazó molekula (10.4.9)-es izotermájának. Ez azt jelenti, hogy az egyes csoportok azonos mértékben járulnak hozzá a ligandumok megkötéséhez.

A kötési izoterma Scatchard-féle linearizált alakja a következőképpen írható fel:

$$\frac{Y}{[L]} = -K_a Y + nK_a \quad (10.4.55)$$

Ebből kiolvasható, hogy az egyenes tengelymetszete az  $Y/[L]$  tengelyen az  $nK_a$  szorzatot, míg az  $Y$  tengelyen a molekula funkciós csoportjainak  $n$  számát adja meg.

Vizsgáljuk meg, hogyan függ a szabad (egyensúlyi)- és a kötött ligandum koncentrációja a receptor molekulák koncentrációjától. A teljes  $[L]_o$  ligandum koncentráció az egyensúlyi oldatban lévő, valamint a kötött állapotban lévő ligandumok koncentrációjának összege:

$$[L]_o = [L] + [L]_k = [L] + \sum_{i=1}^n i[ML_i] \quad (10.4.56)$$

ahol  $[L]_k = \sum_{i=1}^n i[ML_i]$  a kötésben lévő ligandumok koncentrációját jelöli. A kötésfok (10.4.4)-es definíciója és a (10.4.54)-es összefüggés szerint:

$$Y = \frac{\sum_{i=1}^n i[ML_i]}{[M]_o} = \frac{n \cdot K_a [L]}{1 + K_a [L]} \quad (10.4.57)$$

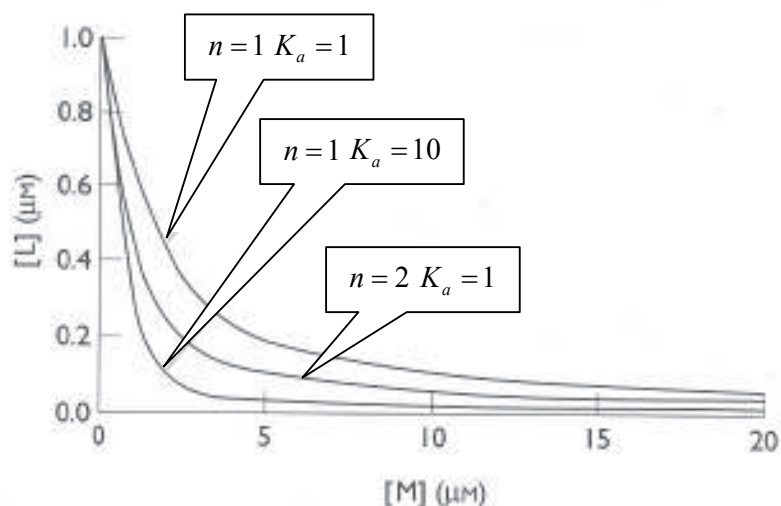
A fenti két összefüggésből következik, hogy a teljes ligandum koncentráció az alábbi módon adható meg:

$$[L]_o = [L] + [M]_o \frac{n \cdot K_a [L]}{1 + K_a [L]} \quad (10.4.58)$$

Ez átalakítható az  $[L]$  szabad ligandumra vonatkozó másodfokú egyenletté:

$$K_a [L]^2 + (nK_a [M]_o - K_a [L]_o + 1)[L] - [L]_o = 0 \quad (10.4.59)$$

Ennek valós gyöke megadja hogy a kötésben nem lévő ligandumok koncentrációja hogyan függ a receptor molekulák koncentrációjától, valamint ezek funkcionalitásától. A másodfokú egyenlet megoldása azt mutatja, hogy az  $[M]_o$  koncentráció növelésével az egyensúlyi ligandum koncentráció monoton csökken. A csökkenés mértéke a receptor molekula  $n$  kapacitásától és a  $K_a$  stabilitási állandótól függ, ahogy azt a 10.4.10 ábra mutatja.



**10.4.10 ábra:** Az egyensúlyi ligandum koncentráció függése a receptor molekulák koncentrációjától.

Ha a receptor molekulák eltérő minőségű funkciós csoportokat tartalmaznak különböző mennyiségben, akkor a (10.4.54)-es összefüggés helyett az alábbi általános formulát használhatjuk:

$$Y = \sum_{i=1}^n \frac{f_i \cdot K_{f,i} [L]}{1 + K_{f,i} [L]} \quad (10.4.60)$$

ahol  $f_i$  az eltérő minőségű receptor molekulák funkcionalitását,  $K_{f,i}$  pedig ezek stabilitási állandóját jelöli.

Ha a ligandum koncentrációt több nagyságrendnyi tartományban változtatjuk, akkor célszerű a (10.4.55)-ös egyenletet átalakítani

$$Y = K_a [L] (n - Y) \quad (10.4.61)$$

és ennek az alábbi logaritmizált formáját használni.

$$\ln \left[ \frac{Y}{(n - Y)} \right] = \ln [L] + \ln K_a \quad (10.4.62)$$



### 10.4.5 Mikro- és makroegyensúlyi állandók

Számtalan olyan kémiai reakciót ismerünk, amelynél a molekulának nem az egésze, hanem annak csak egy kis része alakul át. Az átalakulás valamely funkciós csoporton megy végbe, a molekula többi része változatlan marad. Az átalakulás mértéke a funkciós csoportok reaktivitásától függ. Ha a molekulának csak egy ilyen csoportja van, akkor az egyensúlyi állandó ennek a csoportnak a reaktivására jellemző. Több funkciós csoport esetén az egyensúlyi állandóból már nem következtethetünk az egyes funkciós csoportok reakciókészségére. Célszerű bevezetni egy olyan mennyiséget, amely a funkciós csoportok reaktivitását jellemzi. Írjuk fel a tömeghatás törtét egy kiszemelt funkciós csoport kémiai egyensúlyára.



ahol  $-\langle$  jelzéssel érzékeltetjük azt, hogy az  $F_i$  és az  $M_i$  csoportok a molekula többi részéhez kapcsolódnak. Több funkciós csoport esetén számozzuk meg ezeket a csoportokat, és jelölje  $i$  index a funkciós csoport sorszámát. A (10.4.63)-as egyenlet csak az  $i$ -edik funkciós csoport változására utal. Ezt az egyensúlyt is jellemezhetjük egyensúlyi állandóval. Mivel ez már nem az egész molekulára, hanem egyik funkciós csoportjának a reaktivására jellemző, ezért ezt a mennyiséget  $k_\mu^a$  **mikroegyensúlyi** állandónak nevezzük.

$$k_\mu^a = \frac{[-\langle F_i]}{[-\langle M_i] \cdot [L]} \quad (10.4.64)$$

Természetesen a (10.4.63)-as reakció fordítottjára is felírhatjuk az egyensúly. Ebben az esetben  $k_\mu^d$  **mikrodiszociációs** állandóról beszélünk.

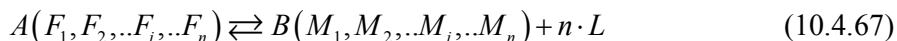
$$-\langle F_i \rightleftharpoons -\langle M_i + L \quad k_\mu^d = \frac{[-\langle M_i] \cdot [L]}{[-\langle F_i]} \quad (10.4.65)$$

A két mikroállandó kapcsolata:

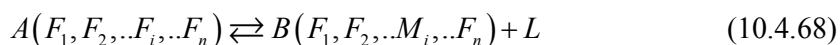
$$k_\mu^d = 1 / k_\mu^a \quad (10.4.66)$$

A mikroegyensúlyi állandók a reaktiváson keresztül a szerkezetről adnak információt. Különösen fontos az eltérő helyen lévő csoportok kémiai viselkedésének megismerése fehérjéknél, ahol a reaktív csoportok száma igen nagy.

Írjuk fel a disszociációs folyamat sztöchiometriai egyenletét az alábbi formában.



A fenti egyenlet azt fejezi ki, hogy az  $n$  számú kötött ligandumot tartalmazó  $A$  jelű molekula a kémiai átalakulás során elbomlik és ligandumok szabadulnak fel. Valójában a (10.4.63)-(10.3.91)-es sztöchiometriai egyenlet több párhuzamos és sorozatos reakcióegyensúly bruttó egyenlete. Ennek egy elemi lépését jelöljük az alábbi módon:



A moláris koncentrációkkal kifejezett egyensúlyi állandó a következő:

$$K_1 = \frac{[B(F_1, F_2, \dots, M_i, \dots, F_n)] [L]}{[A(F_1, F_2, \dots, F_i, \dots, F_n)]} \quad (10.4.69)$$

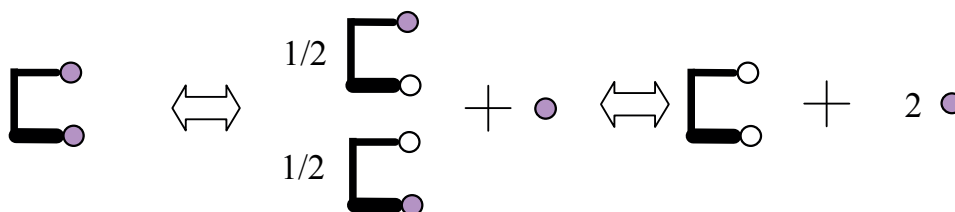
Ezt az egyensúlyi állandót **makroegyensúlyi állandónak** nevezzük. A makro- és a mikro állandó között az a különbség, hogy míg a mikroállandó pontosan megadja, hogy melyik funkciós csoport egyensúlyáról van szó, addig a makroállandó a molekula egészére vonatkozik. Ha a molekula csak egyetlen funkciós csoportot tartalmaz, akkor a makro- és mikroegyensúlyi állandók megegyeznek. Több funkciós csoportot tartalmazó molekuláknál a két egyensúlyi állandó értéke különbözik ( $k_\mu \neq K$ ).

A továbbiakban vizsgáljuk meg a kétféle egyensúlyi állandó kapcsolatát. Tekintsük először az alábbi kétlépcsős bomlási folyamatot.



A két  $F$ -el jelölt funkciós csoport legyen azonos és a reaktivitásuk se különbözzön. Az első egyensúlyban  $B$  jelű köztitermék keletkezik, amelyik visszaalakulhat  $A$ -vá, vagy a második egyensúlyban tovább bomolva még egy ligandumot eredményezhet. A  $B(MF)$  jelű molekulának kétféle szerkezete lehetséges:  $B(M_1F)$  és  $B(M_2F)$ . A molekulák keletkezése más helyzetben lévő funkciós csoportok reakciójából származik, ahogy azt a 10.3.11 ábra is mutatja.

Tegyük fel, hogy az első lépésben csak ez a kétféle termék keletkezik. Ezek az azonos összetételű  $B(M_1F)$  és  $B(M_2F)$  molekuláknak felelnek meg.



**10.4.11 ábra:** Kétfunkciós molekula párhuzamos és sorozatos egyensúlya

Először az első egyensúlyt vizsgáljuk. Ennek makroegyensúlyi állandója:

$$K_{d,1} = \frac{[B(MF)] \cdot [L]}{[A(2F)]} \quad (10.4.72)$$

Határozzuk meg a mikroegyensúlyi állandót is. Ha azonos az  $A$ -jelű molekula mindkét funkciós csoportjának reaktivitása, akkor az egyensúlyi elegy azonos mennyiségben

tartalmazza az  $F_1$  -es és  $F_2$  -es helyzetű funkciós csoportokat. Ezek koncentrációját kifejezhetjük a  $B$ -jelű molekula koncentrációjával.

$$[-\langle M_1 \rangle] = [-\langle M_2 \rangle] = \frac{1}{2}[B] \quad (10.4.73)$$

Mivel bármelyik  $A$ -jelű molekulából keletkezhet  $B$  jelű (a molekula szimmetrikus), ezért írhatjuk, hogy

$$[-\langle F_1 \rangle] = [A] \quad (10.4.74)$$

Fejezzük ki a mikroegyensúlyi állandót a koncentrációkkal. A (10.4.65)-ös egyenlet alapján felírhatjuk, hogy

$$k_\mu^d = \frac{[-\langle M_1 \rangle][L]}{[-\langle F_1 \rangle]} = \frac{1/2[B][L]}{[A]} = \frac{1}{2}K_{d,1} \quad (10.4.75)$$

Az első egyensúlyban a makro- és mikro egyensúlyi állandók kapcsolata:  $K_{d,1} = 2k_\mu^d$ .

Nézzük meg a második részegyensúlyt. A makroegyensúlyi állandó:

$$K_{d,2} = \frac{[C(2M)][L]}{[B(MF)]} \quad (10.4.76)$$

Határozzuk meg a második lépés mikroegyensúlyi állandóját. Ehhez ismernünk kell a funkciós csoportok koncentrációját. Mivel a  $C$ -jelű termék  $A$ -hoz hasonlóan szimmetrikus, ezért nem lehet megkülönböztetni az  $M$ -jelű funkciós csoportokat. Írhatjuk tehát, hogy  $[-\langle M_i \rangle] = [C]$ . A második egyensúlyban a maradék  $F$ -jelű funkciós csoportok vesznek részt. Ezek koncentrációja:  $[-\langle F_2 \rangle] = [B]/2$ .

A második lépés mikroegyensúlyi állandója:

$$k_\mu^d = \frac{[-\langle M_i \rangle][L]}{[-\langle F_1 \rangle]} = \frac{[C(2F)][L]}{1/2[B(MF)]} = 2K_{d,2} \quad (10.4.77)$$

Ahol  $K_{d,2}$  a második lépés makro disszociációs állandóját jelöli. Az egyensúlyi állandók

kapcsolata a második részegyensúlynál:  $K_{d,2} = k_\mu^d / 2$

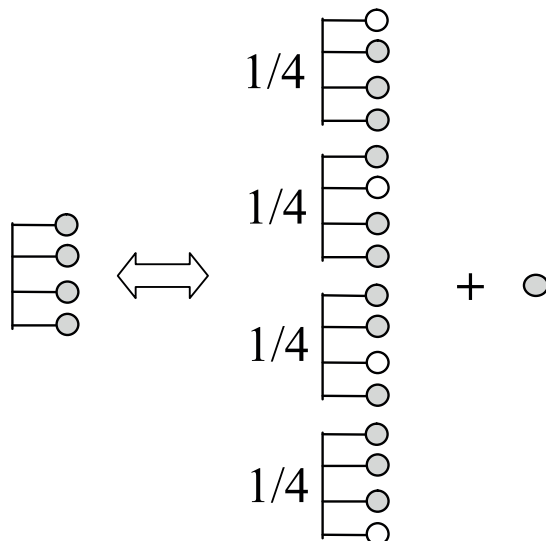
A következőkben vizsgáljuk meg négy azonos kémiai minőségű funkciós csoportot tartalmazó receptor molekula reakcióját. Ezt az esetet szemléltetjük a 10.4.12 ábrán. Ennek az egyensúlynak a sztöchiometriai egyenlete a következő:



A makroegyensúlyi állandó:

$$K_{d,1} = \frac{[B][L]}{[A]} \quad (10.4.79)$$

A fenti sztöchiometriai egyenlet nem fejezi ki azt a tényt, hogy ebben a reakcióban négyféle termék keletkezik. A négyfunkciós  $A(F_1, F_2, F_3, F_4)$  molekulából azonos mennyiségben keletkezik  $B(M_1, F_2, F_3, F_4)$   $B(F_1, M_2, F_3, F_4)$   $B(F_1, F_2, M_3, F_4)$  és  $B(F_1, F_2, F_3, M_4)$  típusú molekula.



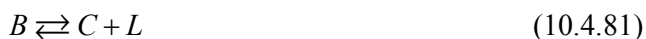
**10.4.12 ábra:** Négyfunkciós molekula párhuzamos egyensúlyai. Az ábra nem a tényleges szerkezetet, hanem csak a matematikai lehetőségeket mutatja.

Ezek mindegyikének koncentrációja az egyensúlyi elegyben  $1/4[B]$ -vel egyezik meg ezért a mikroegyensúlyi állandó

$$k_{\mu}^d = \frac{[B][L]}{[-\langle M_1 \rangle]} = \frac{1}{4} \frac{[B][L]}{[B]} \quad (10.4.80)$$

A fenti összefüggésből rögtön következik a mikro- és makroállandók kapcsolata:  $K_{d,1} = 4k_{\mu}^d$ .

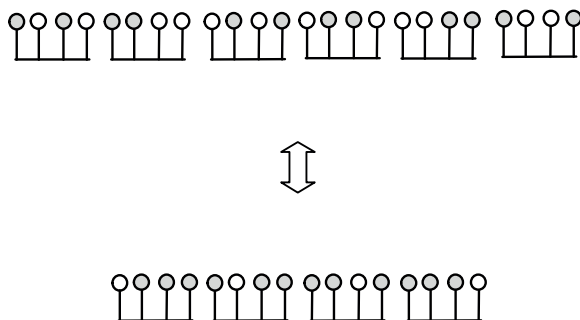
A második reakciólépésben mind a négyfajta  $B$  molekulából háromféle  $C$  termék keletkezhet. Ez összesen 12 izomért jelentene, ha a  $B$  molekula nem lenne szimmetrikus. Valójában csak hatféle termék keletkezését kell figyelembe venni. Ezeket mutatja a 10.3.13 ábra. A második lépés sztöchiometriai egyenlete és makroegyensúlyi állandója:



$$K_{d,2} = \frac{[C][L]}{[B]} \quad (10.4.82)$$

A fenti egyenletek sem tükrözik azt a tényt, hogy a második lépés után hatféle termék keletkezik. A termékeket az ábrának megfelelő funkciós csoportokkal jelölve:  $C(M_1, F_2, M_3, F_4)$   $C(M_1, M_2, F_3, F_4)$   $C(F_1, M_2, F_3, M_4)$   $C(F_1, M_2, M_3, F_4)$  ,

$C(F_1, F_2, M_3, M_4), C(M_1, F_2, F_3, M_4)$ . Mivel ezek mind azonos mennyiségben vannak jelen, ezért mindegyik komponens koncentrációja  $1/6[C]$ -vel egyezik meg.



**10.4.13 ábra:** Négy funkciós csoportot tartalmazó molekula második egyensúlya. Az ábra nem a tényleges szerkezetet, hanem csak a matematikai lehetőségeket mutatja.

A mikroegyensúlyi állandó:

$$k_{\mu}^d = \frac{[C][L]}{[-\langle M_1 \rangle]} = \frac{1/6[C][L]}{1/4[B]} = \frac{2}{3} K_{d,2} \quad (10.4.83)$$

A kétféle egyensúlyi állandó kapcsolata ebben az esetben:  $K_{d,2} = 3k_{\mu}^d / 2$ .

A fenti példákat általánosíthatjuk és meghatározhatjuk az  $n$  számú funkciós hellyel rendelkező molekula makroegyensúlyi állandójának kapcsolatát a mikroegyensúlyi állandóval. Vegyük észre, hogy a mikroegyensúlyi állandó kifejezésében a molekulák koncentrációját mindig a lehetséges molekulaszervezetek számával kellett elosztani. Jelöljük ezt a számot  $\Omega_{n,i}$ -vel. Ennek megfelelően a molekula  $j$ -edik egyensúlyi lépésére felírhatjuk, hogy

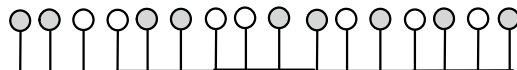
$$k_{\mu}^d = \frac{1/\Omega_{n,j-1}[B(M_i)][L]}{1/\Omega_{n,j}[A(F_i)]} = \frac{1/\Omega_{n,j-1}}{1/\Omega_{n,j}} K_i = \frac{\Omega_{n,j}}{\Omega_{n,j-1}} K_i \quad (10.4.84)$$

A fenti kifejezésből rögtön következik az  $i$ -edik lépés makroegyensúlyi állandójának kapcsolata a mikroegyensúlyi állandóval:

$$K_{d,i} = \frac{\Omega_{n,j-1}}{\Omega_{n,j}} k_{\mu}^d \quad (10.4.85)$$

A fenti általános kapcsolat részletesebb felderítése érdekében vizsgáljuk meg a reakciók térbeli lehetőségeit. Határozzuk meg az  $n$  számú funkciós hellyel rendelkező azon molekulaszervezetek számát, amelyek éppen  $j < n$  számú azonos funkciócsoportot tartalmaznak. Ez felel meg  $\Omega_{n,i}$ -nek. Ebben az esetben a molekulán lévő funkciós csoportokat egy olyan sorozatnak tekinthetjük, amelyben váltakozva fordulnak elő az átalakult

és a még át nem alakult csoportok. Az elreagált csoportokat a 10.4.14 ábrán a színezett, míg a reakcióképeseket üres karikák jelzik.



**10.4.14 ábra:** Kilenc átalakult csoportot tartalmazó 16 funkciós molekula egyik lehetséges szerkezete. Az összes sorrendek száma (10.4.63)10.3.110) alapján:  $\Omega_{16,9} = 11440$ .

Ha minden csoport különbözne, akkor a lehetséges sorrendek száma  $n!$  lenne<sup>1</sup>.  $j < n$  számú azonos csoport esetében ezt a nagy számot csökkenteni kell azzal, ahányféle sorrendje lehet az  $j$ -számú és az  $n$ -j számú azonos csoportoknak. Az  $j$ -számú azonos csoportnak  $j!$  sorrendje lehetséges. Ugyanezt mondhatjuk el az üres helyekről is, az  $(n-j)$  számú üres helynek  $(n-j)!$  sorrendje lehetséges. Mivel ezeket nem tekinthetjük különböző szerkezeteknek, ezért az  $n$  funkciós csoportot tartalmazó azonos összetételű, de különböző térszerkezetű molekulák száma:

$$\Omega_{n,j} = \frac{n!}{j!(n-j)!} \quad (10.4.86)$$

Az azonos összetételű, de különböző szerkezetű molekulák számának ismeretében átírhatjuk a (10.4.85)-ös egyenletet.

$$K_{d,i} = \frac{\Omega_{n,j-1}}{\Omega_{n,j}} \cdot k_{\mu}^d = \frac{\frac{n!}{(j-1)!(n+1-j)!}}{\frac{n!}{j!(n-j)!}} \cdot k_{\mu}^d \quad (10.4.87)$$

Az egyszerűsítés után megkapjuk a két egyensúlyi állandó kapcsolatát:

$$K_{d,j} = \frac{j}{(n-j+1)} \cdot k_{\mu}^d \quad (10.4.88)$$

A fenti kifejezés azt mutatja, hogy a makroegyensúlyi állandó jelentős mértékben függ a funkciós csoportok és az egymást követő egyensúlyi lépések számától. Az első egyensúlyi reakciólépéshez ( $j=1$ ) tartozó egyensúlyi állandó:  $K_{d,1} = k_{\mu}^d / n$ . Az utolsó egyensúlynál ( $j=n$ ) pedig  $K_{d,n} = n \cdot k_{\mu}^d$ . Ez azt jelenti, hogy a molekula telítődésével a makroegyensúlyi állandó fokozatosan növekszik, annak ellenére, hogy a mikroegyensúlyi állandó értéke változatlan. Eddig bomlási egyensúlyokat vizsgáltunk, de az eredmények alkalmazhatók kötési

<sup>1</sup> Az első ligandumnak  $n$ , másodiknak ugyanazon a molekulán  $n-1$ , a harmadiknak  $n-2$ , az  $i$ -ediknek  $n-(i-1)$  lehetősége van. Mivel az egyes ligandumok egymástól függetlenül léphetnek reakcióba, ezért az egyedi lehetőségek szorzata adja meg az összes lehetséges molekulaszerkezet számát. Ez különböző minőségű ligandumok esetén  $n(n-1)(n-2)(n-3)\dots 3 \cdot 2 \cdot 1$ , ami éppen  $n!$ -al egyenlő.

egyensúlyokra is. Ligandumok kötődésénél a makro- és mikro egyensúlyi állandó kapcsolata a reciprok reláció miatt a következő:

$$K_{a,j} = \frac{(n-j+1)}{j} \cdot k_{\mu}^a \quad (10.4.89)$$

Az első ligandum megkötődéséhez tartozó makro- és mikoregyensúlyi állandók kapcsolata:

$$K_{a,1} = n \cdot k_{\mu}^a \quad (10.4.90)$$

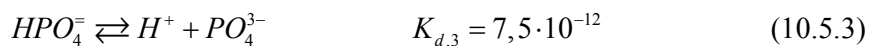
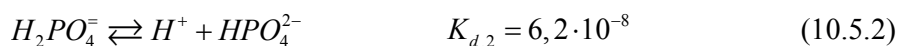
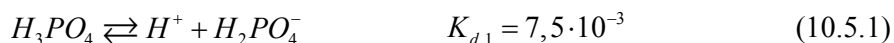
A legutolsó funkciós csoport kötődését pedig az alábbi kapcsolat jellemzi.

$$K_{a,n} = k_{\mu}^a / n \quad (10.4.91)$$

## 10.5 Kooperatív egyensúlyok

Az előző fejezetekben olyan összetett egyensúlyokkal foglalkoztunk, amelyek egymástól teljesen független, elemi egyensúlyokból állnak. A biopolimerek kémiai egyensúlyai között számos olyan egyensúly található, amelyben az elemi lépések már nem függetlenek. Többfunkciós makromolekuláknál például az egyik funkciós csoport reakciója befolyásolhatja a többi reakcióképességét úgy, hogy az első funkciós csoport reakciója megkönnyíti a második ligandum megkötését. **Kooperatívnak** nevezzük azt az összetett egyensúlyt, amelyben az egymást követő reakciólépések hatással vannak egymásra. Kooperatív egyensúly például a hemoglobin oxigénnel megvalósuló egyensúlya. Ennél az egyensúlynál a négy pirrol gyűrű oxigén megkötő képességét jelző stabilitási állandók jelentősen különböznek. Az első egyensúlyhoz tartozó  $K_{a,1}$  stabilitási állandó közel háromszorosa jellemzi a második egyensúlyt:  $K_{a,2} = 3,09 \cdot K_{a,1}$ . A harmadik pirrol gyűrű - oxigén egyensúly stabilitási állandója  $K_{a,3} = 3,58 \cdot K_{a,1}$ . A negyedik egyensúlyhoz pedig már igen nagy stabilitási állandó tartozik:  $K_{a,4} = 308 \cdot K_{a,1}$ . A mioglobinnál ez a hatás nem mutatkozik meg, mivel az egymást követő oxigén megkötések nem befolyásolják egymást. Ezért a mioglobin oxigén kötése nem kooperatív egyensúly.

Olyan összetett egyensúlyokat is ismerünk, amelyeknél az első funkciós csoport reakciója megnehezíti a második és a többi ligandum kötődését. Az ilyen egyensúlyokat **antikooperatívnak**, vagy **negatív kooperativitást** mutató egyensúlynak nevezzük. Ebbe a csoportba tartoznak a többértékű savak disszociációs egyensúlyai. Például a foszforsav lépcsős disszociációjának állandói egyre kisebb, és kisebb értéket mutatnak.



Többértékű savak disszociációs egyensúlyánál a negatív kooperativitás annak a következménye, hogy míg az első proton leadása semleges molekulából történik meg, a második és a harmadik proton levállása a negatív töltéssel rendelkező savmaradék ionból sokkal nagyobb energiát igényel.



### 10.5.1 Kooperatív egyensúlyok fenomenológiai jellemzése

A kooperativitás mértékének jellemzésére vizsgáljuk meg az  $n$  számú funkciós csoporttal rendelkező makromolekula és ligandum egyensúlyát. Az egyensúly sztöchiometriai egyenlete, ahogy azt a 10.4.4. fejezetben láttuk, többféleképpen is felírható. Most válasszuk azt a formát, ami a legnagyobb mértékű kooperativitást jelenti. Ez megfelel a „mindent vagy semmit” elvnek, vagyis az elegyben csakis olyan molekulák vannak, amelyeknek vagy minden funkciós csoportja köt egy ligandumot, vagy egyetlen funkciós csoportja sem reagált el.



Az egyensúlyhoz tartozó stabilitási állandó:

$$K_a = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (10.5.5)$$

A kötésfok (10.4.4) alapján:

$$Y = \frac{[ML_n]}{[M]_o} = \frac{n \cdot [ML_n]}{[M] + [ML_n]} \quad (10.5.6)$$

ahol  $[M]_o$  a kezdeti makromolekula koncentrációt jelöli. A kötésfok kifejezhető (10.5.5)-ös összefüggés alapján a stabilitási állandóval:

$$Y = \frac{n \cdot K_a [M][L]^n}{[M] + K_a [M][L]^n} = \frac{n \cdot K_a [L]^n}{1 + K_a [L]^n} \quad (10.5.7)$$

A fenti egyenletből fejezzük ki a stabilitási állandó logaritmusát.

$$\ln \left[ \frac{Y}{(1-Y)} \right] = n \ln [L] + \ln K_a \quad (10.5.8)$$

Az eddigiek során a feltételeztük az egyensúlyok maximális kooperativitását. Ez abban nyilvánul meg, hogy a makromolekula első funkciós csoportjának reakciója elindítja az összes többi reakcióját. Mivel a funkciós csoportok száma  $n$ , ezért a maximális kooperativitás  $n$  számú ligandum egyidejű kötődése jelenti.

Ha az egyes ligandumok reakciói nem befolyásolják egymást, akkor nem beszélhetünk kooperatív egyensúlyokról. Ebben az esetben minden egyes ligandum reakcióját a 10.4 fejezetben ismertetett módon a sorozatos egyensúlyoknak megfelelően ( $n = 1$ ) írhatjuk le (lásd 10.4.62-es egyenletet):

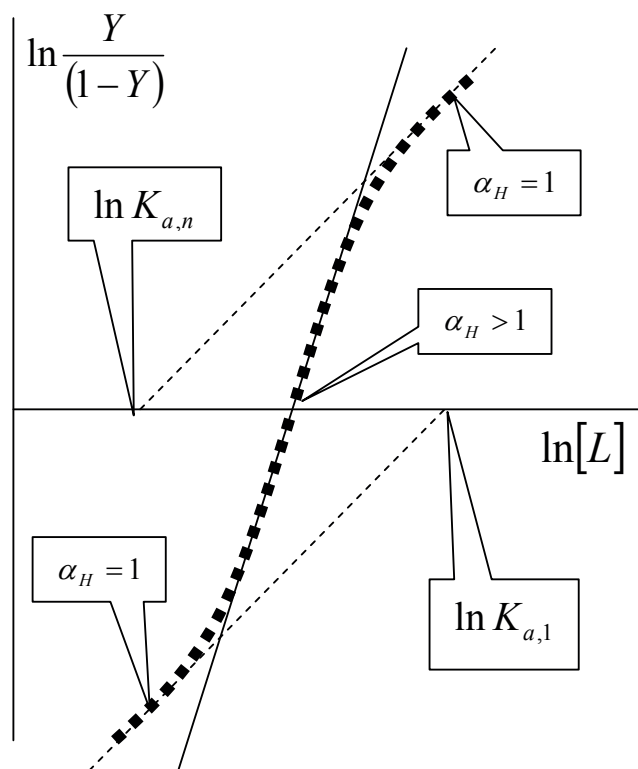
$$\ln \left[ \frac{Y}{(1-Y)} \right] = \ln [L] + \ln K_a \quad (10.5.9)$$

A különbség a teljes kooperativitást mutató és az azt nem mutató eset között a fenti egyenletek jobb oldalán, a ligandumkoncentráció logaritmusá előtti szereplő mennyiség számértékében van. A valóságos esetek leírására célszerű bevezetni egy olyan, kísérletekkel meghatározható  $\alpha_H$  paramétert, amelynek értéke jellemzi a kooperativitás mértékét. Egészítsük ki a fenti egyenletet egy  $\alpha_H$  paraméterrel, az alábbi módon:

$$\ln \left[ \frac{Y}{(1-Y)} \right] = \alpha_H \ln[L] + \ln K_{a,x} \quad (10.5.10)$$

Az  $\alpha_H$  mennyiséget **Hill-paraméternek**, a fenti egyenletet pedig **Hill-egyenletnek** nevezik a szakirodalomban. Az egyenletben szereplő  $K_{a,x}$  nem azonos a  $K_a$  stabilitási állandóval.

Az  $\alpha_H$  Hill-paraméter számértékéből következtetéseket vonhatunk le a kooperativitás mértékére.  $\alpha_H = 1$  eset felel meg a kooperáció mentes egyensúlyoknak. Minél nagyobb  $\alpha_H$  értéke, annál nagyobb a kooperativitás mértéke. A maximális kooperativitásnak  $\alpha_H = n$  felel meg. Az egynél kisebb Hill-paraméter a negatív kooperációt jelzi.



**10.5.1 ábra:** Kooperatív ligandum egyensúly paramétereinek Hill-féle meghatározása. A szaggatott vonalakhoz egységnyi iránytangens tartozik.

A Hill-paraméter kísérleti meghatározása érdekében ábrázoljuk a (10.5.8)-as egyenlet bal oldalán lévő kifejezést a ligandum koncentráció logaritmusának függvényében. A 10.5.1

ábra olyan függvénykapcsolatot mutat be, amely szerint a (10.4.62)-es összefüggés nem lineáris. Ebből következik, hogy a kooperativitás mértékét jelző Hill-paraméter sem állandó, hanem a ligandum koncentrációtól is függ.

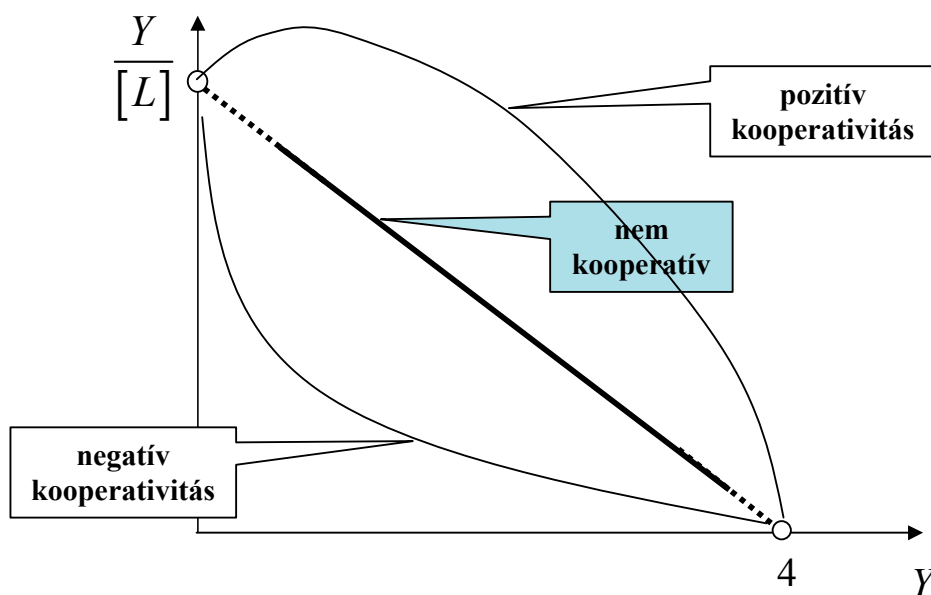
A Hill-paraméter értékét 50 %-os telítésnél szokásos meghatározni. Ebben az esetben  $Y_{1/2} = 0,5$  és  $\ln[Y_{1/2}/(1 - Y_{1/2})] = 0$ . Az  $\alpha_H$  értékét a Hill-függvény  $\ln[Y_{1/2}/(1 - Y_{1/2})] = 0$  helyen meghatározott iránytangense adja meg:

$$\alpha_H = \left. \frac{d \ln[Y/(1 - Y)]}{d \ln[L]} \right|_{Y=1/2} \quad (10.5.11)$$

A Hill-paramétert másként is definiálhatjuk.<sup>1</sup> Jelöljük  $[L^*]$ -al az 50 %-os telítési fokhoz ( $Y_{1/2} = 1/2$ ) tartozó ligandum koncentrációt.

$$\alpha_H = [L^*] \cdot \left. \frac{d[Y/(1 - Y)]}{d[L]} \right|_{Y=1/2} \quad (10.5.12)$$

A 10.5.1 ábra szerint mind a kis, mind pedig a nagy ligandumkoncentrációknál a Hill-függvény lineáris összefüggést mutat. Ezeket az egyeneseket szaggatott vonallal jelöljük. Az egyenesek az első és az utolsó ligandum egyensúlyára vonatkoznak. Ezek meredeksége egységnyi, tengelymetszete pedig a megfelelő ligandum stabilitási állandójának logaritmusát adja meg.



**10.5.2 ábra:** Kooperatív ligandum egyensúly Scatchard-féle ábrázolása. A makromolekula funkcionalitása 4.

<sup>1</sup> Használjuk ki a  $d \ln x = dx/x$  azonosságot.

A (10.5.7)-es egyenletben szereplő  $K_a$  stabilitási állandót a Langmuir-Hill izotermából határozhatjuk meg. Ha az 50 %-os telítési fokhoz ( $Y = 0,5$ ) tartozó ligandumkoncentrációt vesszük, akkor a (10.5.8)-as egyenletből következik, hogy ennek kapcsolata a stabilitási együtthatóval a következő:

$$K_a = [L^*]^{-n} \quad (10.5.13)$$

Az oxigén – hemoglobin egyensúlynál a Hill-paraméter értéke:  $\alpha_H = 2,8$ , ami erős kooperativitásra utal, mivel  $\alpha_H$  maximális értéke 4. A mioglobin – oxigén egyensúly kooperáció mentes, mivel  $\alpha_H = 1$ . A kooperatív egyensúlyokat jelzi az is, hogy a Scatchard féle ábrázolás a ligandum egyensúlyokra nem egyenest ad. Az egyenestől való eltérés jellegéből következtethetünk a kooperációt erősítő, vagy éppen gyengítő hatásáról. Pozitív irányú eltérés a Scatchard féle egyenestől pozitív-, míg a negatív irányú eltérés anti kooperativitást jelez, amint azt a 10.5.2-es ábra is mutatja.

### 10.5.2 Pozitív kooperativitás

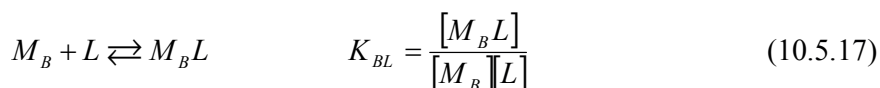
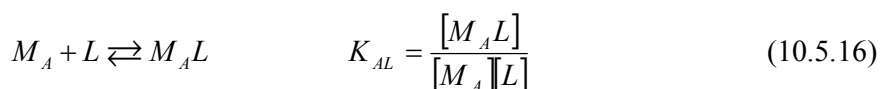
A pozitív kooperativitás igen gyakran a makromolekula térszerkezetének megváltozásával hozható összefüggésbe. Ha az első ligandum megkötése a molekula konformációjának megváltozásával jár, ezzel együtt a reaktivitás is megváltozhat, ami kedvezően hathat a második ligandum kötődésére. A továbbiakban egy kétlépcsős egyensúly egyszerű modelljén mutatjuk meg a pozitív kooperativitást. Vizsgáljunk egy olyan reaktív rendszert, amelyben a kétfunkciós makromolekulának kétfajta térszerkezete létezik és, ezek egyaránt reagálhatnak az  $L$  ligandummal. A bruttó sztöchiometria egyenlet a következő:



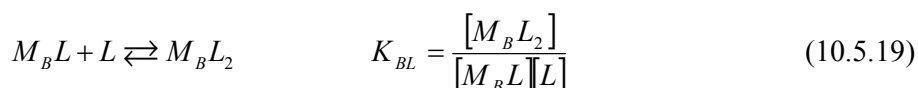
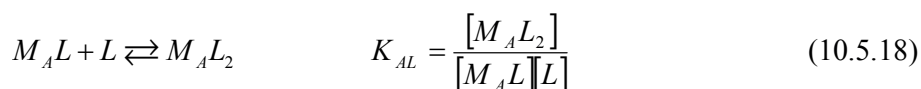
A molekula kétféle térszerkezete eltérő reakcióképességgel rendelkezik. Jelöljük a makromolekula egyik térszerkezetét  $M_A$  -val, a másikat pedig  $M_B$  -vel. A kétfajta konformáció arányát a ligandum mentes közegben a  $K_{AB}$  egyensúlyi állandó szabja meg:

$$M_A \rightleftharpoons M_B \quad K_{AB} = \frac{[M_B]}{[M_A]} \quad (10.5.15)$$

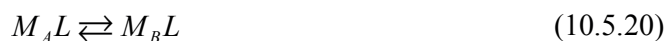
Mivel a funkciós csoportok reaktivitása függ a térszerkezettől, ezért az eltérő konformációjú állapotokhoz más és más egyensúlyi állandó tartozik. Jelöljük ezeket  $K_{AL}$  -val és  $K_{BL}$  vel.



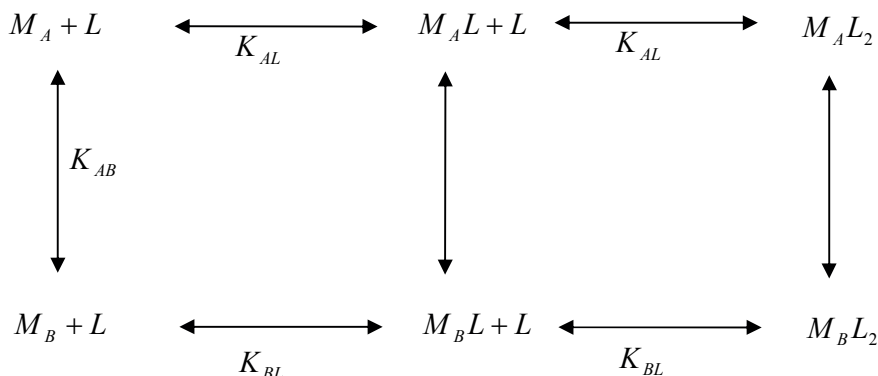
Az egyszerűség kedvéért tételezzük fel, hogy az azonos térszerkezetű molekuláknál az első és a második ligandum megkötését ugyanazzal az egyensúlyi állandóval írhatjuk le.



A ligandumot tartalmazó makromolekulák kétfajta térszerkezete között is egyensúly áll fenn:



Ennek a viszonylag egyszerű modellnek a lehetséges egyensúlyait az alábbi ábra mutatja:



**10.5.3 ábra:** Kétféle térszerkezetű makromolekula kétlépcsős ligandumegyensúlyának diagramja.

Először vizsgáljuk meg azt, hogy az első ligandum megkötése milyen mértékben befolyásolja a makromolekula kétféle térszerkezetének egyensúlyát. Az  $A$ -val jelölt térszerkezetű molekulák koncentrációja ebben az esetben  $[M_A] + [M_A L]$ , a  $B$ -vel jelölteké pedig  $[M_B] + [M_B L]$ . Jelöljük a ligandumot is tartalmazó rendszerben a kétféle térszerkezet egyensúlyát jellemző állandót  $K_{ABL}$ -el, amit az alábbi módon definiálunk:

$$K_{ABL} = \frac{[M_B] + [M_B L]}{[M_A] + [M_A L]} \quad (10.5.22)$$

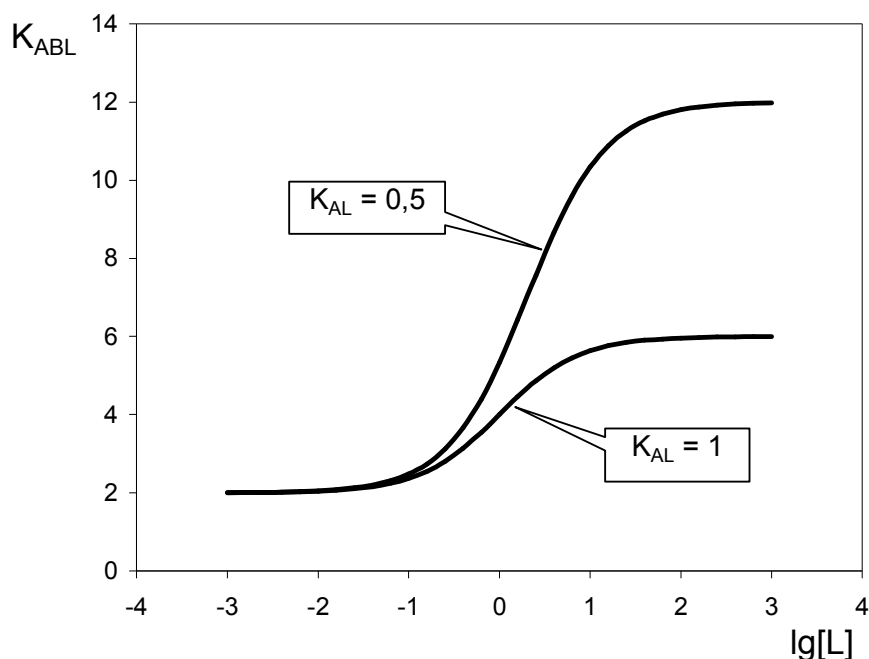
A (10.5.16)-os és (10.5.17)-es egyenletek felhasználásával magadhatjuk a kapcsolatot  $K_{ABL}$  és  $K_{AB}$  között.

$$K_{ABL} = \frac{[M_B]}{[M_A]} \cdot \frac{1 + K_{BL}[L]}{1 + K_{AL}[L]} = K_{AB} \cdot \frac{1 + K_{BL}[L]}{1 + K_{AL}[L]} \quad (10.5.23)$$

A fenti összefüggésből kiolvasható, hogy már az első ligandum megkötése megváltoztatja a kétfajta térszerkezet arányát. Kis ligandum koncentrációnál ( $1 \gg K_{BL}[L]$  és  $1 \gg K_{AL}[L]$ ) az eltérés a  $K_{AB}$  ligandum mentes egyensúlyi állandótól minimális:  $K_{ABL} \approx K_{AB}$ . Ahogy növekszik a ligandum koncentráció úgy  $K_{AL}$  és  $K_{BL}$  egymáshoz való viszonyától függ, hogy  $K_{ABL}$  növekszik, vagy csökken. Ha  $K_{BL} \neq K_{AL}$  és a ligandum koncentráció olyan nagy, hogy teljesülnek az  $1 \ll K_{BL}[L]$  és  $1 \ll K_{AL}[L]$  feltételek, akkor

$$K_{ABL} \approx K_{AB} \cdot \frac{K_{BL}}{K_{AL}} \quad (10.5.24)$$

Ha teljesül a  $K_{BL} > K_{AL}$  feltétel, akkor a ligandumkoncentráció növelésével a kétfajta térszerkezet  $K_{ABL}$  egyensúlyi állandója növekszik, ahogy azt a 10.5.4 ábra mutatja.



**10.5.4 ábra:** Kétféle térszerkezettel rendelkező molekula egyensúlyi állandójának függése az első ligandum megkötésekor a koncentrációtól. A (10.5.23)-as egyenlet alapján történő számításhoz a ligandum koncentrációt *mM*-ban, a  $K_{AB} = 2$  és  $K_{BL} = 3$  egyensúlyi állandókat pedig reciprok *mM*-ban adtuk meg. A diagram a ligandum koncentrációtól való függést két különböző  $K_{AL}$  értéknél mutatja.

A (10.5.23)-as összefüggés azt jelenti, hogy a ligandum mentes esetben kedvező térszerkezet a ligandumok kötődése következtében megváltozhat. A ligandum koncentráció növelésével a *B* jelű térszerkezetek aránya megnő. A növekedés mértéke annál nagyobb, minél nagyobb a  $K_{BL} / K_{AL}$  hányados.

Nézzük meg a második ligandum kötődésének hatását a kétfajta térszerkezet egyensúlyára. Most már az *A*-val jelölt térszerkezetű molekulák koncentrációja  $[M_A] + [M_AL] + [M_AL_2]$ , a *B*-vel jelölteké pedig  $[M_B] + [M_BL] + [M_BL_2]$ . A kétféle térszerkezet egyensúlyi állandója:

$$K_{ABL_2} = \frac{[M_B] + [M_BL] + [M_BL_2]}{[M_A] + [M_AL] + [M_AL_2]} \quad (10.5.25)$$

Fejezzük ki a molekulakomplexek koncentrációját az egyensúlyi állandók segítségével. A (10.5.17)-es és (10.5.19)-es egyenletek felhasználásával írhatjuk, hogy

$$[M_B L_2] = K_{BL} [M_B L][L] = K_{BL}^2 [M_B][L]^2 \quad (10.5.26)$$

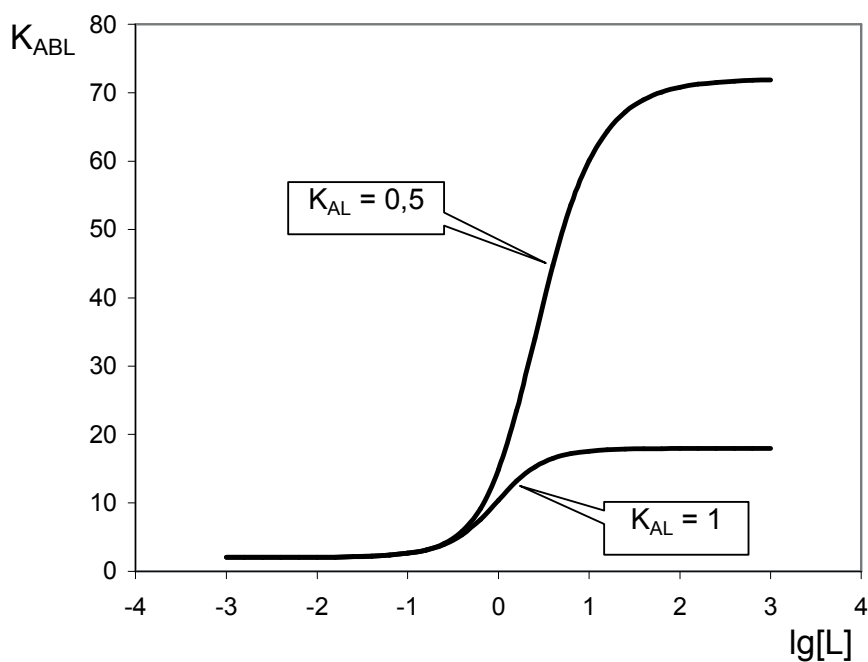
Hasonló módon kapjuk meg a  $M_A L_2$  komplex koncentrációját is:

$$[M_A L_2] = K_{AL} [M_A L][L] = K_{AL}^2 [M_A][L]^2 \quad (10.5.27)$$

A kétféle térszerkezet egyensúlyát kifejező  $K_{ABL_2}$  állandóra pedig az jön ki, hogy

$$K_{ABL_2} = K_{AB} \cdot \frac{1 + K_{BL}[L] + K_{BL}^2[L]^2}{1 + K_{AL}[L] + K_{AL}^2[L]^2} \quad (10.5.28)$$

A fenti összefüggésből következik, hogy a második ligandum megkötése még jobban eltolja az egyensúlyt, a  $B$  jelű térszerkezetek aránya még jobban megnő.



**10.5.5 ábra:** Kétféle térszerkezettel rendelkező molekula egyensúlyi állandójának függése a második ligandum megkötésekor a koncentrációtól. A (10.5.28)-as egyenlet alapján történő számításhoz a ligandum koncentrációt  $mM$ -ban, a  $K_{AB} = 2$  és  $K_{BL} = 3$  egyensúlyi állandókat pedig reciprok  $mM$ -ban adtuk meg. A diagram a ligandum koncentrációtól való függést két különböző  $K_{AL}$  értéknél mutatja.



## 10.6 A kémiai egyensúly termodinamikai feltételei

A kémiai egyensúly termodinamikai feltételét többféle módon is megfogalmazhatjuk. A reaktív rendszer akkor éri el az egyensúlyi állapotát, amikor a szabadentalpiája a minimális értéket veszi fel. Ennek matematikai feltétele :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,p} > 0 \quad (10.6.1)$$

A fenti kifejezés (10.1.30) alapján ekvivalens az alábbiakkal

$$\Delta_r G = 0 \quad \sum_i^K \nu_i \mu_i = 0 \quad A_r = 0 \quad (10.6.2)$$

A fenti mennyiségek mindegyike a koncentrációtól (aktivitástól) is függ, ezért célszerű szétválasztani a koncentrációtól függő részt az attól függetlentől. Ez legkönnyebben a kémiai potenciálokat tartalmazó kifejezésnél tehető meg.

$$0 = \sum_i^K \nu_i \mu_i = \sum_i^K \nu_i \mu_i^o + RT \sum_i^K \nu_i \ln a_{i,e} \quad (10.6.3)$$

Ebben az esetben az  $a_{i,e}$  aktivitások már nem bármely, hanem csak az egyensúlyi koncentrációkhoz tartoznak. A fenti egyenlet jobb oldalának első tagja a  $\Delta_r G^o$ -val jelölt **standard reakció-szabadentalpia**:

$$\Delta_r G^o = \sum_i^K \nu_i \mu_i^o \quad (10.6.4)$$

Vegyük észre, hogy a (10.6.3)-as egyenlet jobb oldalának második tagja – sztöchiometriai együtthatók előjele miatt – nem más, mint az aktivitással kifejezett (10.1.8)-as egyensúlyi állandó logaritmusának  $RT$ -szerese, ha továbbra is a (10.1.1)-es reakciót tekintjük mérvadónak:

$$RT \sum_i^K \nu_i \ln a_{i,e} = RT \ln \frac{a_{C,e}^{\nu_C} a_{D,e}^{\nu_D}}{a_{A,e}^{\nu_A} a_{B,e}^{\nu_B}} = RT \ln K_a \quad (10.6.5)$$

Használjuk ki az egyensúly (10.6.2)-es egyenlettel megadott feltételét:

$$0 = \sum_i^K \nu_i \mu_i^o + RT \sum_i^K \nu_i \ln a_{i,e} \quad (10.6.6)$$

Az (10.6.4)-es és (10.6.6)-os egyenletek összevetéséből megkaphatjuk az egyensúlyi állandó és a standard reakció-szabadentalpia kapcsolatát:

$$\Delta_r G^o = \sum_i^K \nu_i \mu_i^o = -RT \ln K_a \quad (10.6.7)$$

A  $K_a$  egyensúlyi állandó, amely adott kémiai reakciónál csak a hőmérséklettől függ, független a folyamatban résztvevő komponensek aktivitásától. Az is kiolvasható az (10.6.7)-es egyenletből, hogy  $K_a$  független a nyomástól, mivel az egyenlet jobb oldalán szereplő  $\Delta_r G^o$  mennyiség a standard állapotra ( $p^o = 10^5$  Pa nyomású állapot) vonatkozik. A standard reakció-szabadentalpia és az egyensúlyi állandó közötti (10.6.7)-es logaritmikus kapcsolat következménye, hogy kis változás  $\Delta_r G^o$ -ben nagy változást okoz az egyensúlyi állandóban.

A  $\Delta_r G^o$  standard reakciószabadentalpia ismeretében következtethetünk az átalakulás mértékére. Például a nitrogén-tetraoxid bomlási reakciójának standard reakciószabadentalpiája  $\Delta_r G^o = 5,4$  kJ. Ennek ismeretében az egyensúlyi állandó értéke (10.6.7) alapján:  $K_a = 0,14$ .

A 10.6.1 táblázatban adjuk meg a (10.6.7)-es összefüggés alapján 298 K hőmérsékleten kiszámolt termodinamikai egyensúlyi állandókat.

**10.6.1 Táblázat:** A standard reakció-szabadentalpia és a termodinamikai egyensúlyi állandó kapcsolata 298 K-en.

$\Delta_r G^o$ [kJ/mol]	$K_a$	Az egyensúlyi elegy összetétele
-50	$6 \cdot 10^8$	Reaktánsok elhanyagolható mennyiségben vannak jelen
-10	57	Termékekből van jóval több
-5	7,5	Termékekből van több
0	1,0	Reaktánsok és termékek mennyisége összemérhető
5	0,13	Reaktánsokból van több
10	0,02	Reaktánsokból van jóval több
50	$1,7 \cdot 10^{-9}$	Termékek elhanyagolható mennyiségben vannak jelen

A táblázat adatai mutatják, hogy az átalakulás mértékét jól jellemzi a  $\Delta_r G^0$  standard reakciószabadentalpia előjele és nagysága. Ha  $\Delta_r G^0$  nagy negatív szám, akkor a reakció a termékek képződésének irányában megy. Ha a standard reakció-szabadentalpia pozitív, akkor a kémiai átalakulás nem (vagy csak igen kismértékben) történik meg.

Vegyületek szabadentalpiájának számításához szükséges standard állapotokat nemzetközi konvenció rögzíti. 298,12 K hőmérsékleten és  $p^0 = 10^5 \text{ Pa}$  nyomáson az elemek stabil módosulatainak  $H^0$  standard entalpiája zérus. Vegyületek standard entalpiája megegyezik a képződéshőjükkel. Az  $S^0$  standard entrópia zérus szintjét a termodinamika III. főtétele rögzíti. Ebből a hőkapacitás és az átalakulási hők ismeretében határozható meg a 298,12 K hőmérsékletéhez tartozó  $S^0$  érték. A  $G^0$  standard szabadentalpiát a  $G^0 = H^0 - TS^0$  kifejezés adja meg.  $S^0$  pozitív értéke miatt  $G^0$  már az elemeknél sem nulla. Vegyületek és elemek standard szabadentalpiái táblázatos formában állnak rendelkezésre.

### 10.6.1 Az egyensúlyi állandó függése a hőmérséklettől

Az egyensúlyi állandó hőmérséklettől való függését a (10.6.7)-es összefüggés alapján határozhatjuk meg. Ebből még nem következik az, hogy a hőmérséklet növelésével az egyensúlyi állandó nő, mivel nemcsak az  $RT$ -s nevező, hanem a számlálóban lévő  $\Delta_r G^0$  standard reakciószabadentalpia is függ a hőmérséklettől. Az egyensúlyi állandó helyett, vizsgáljuk annak logaritmusát a hőmérséklet függvényében.

$$\left( \frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left( -\frac{\Delta_r G^0}{RT} \right)_p = ? \quad (10.6.8)$$

A deriválásra vonatkozó lánc-szabály felhasználásával írhatjuk, hogy

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( -\frac{\Delta_r G^0}{RT} \right)_p = \frac{\Delta_r G^0}{RT^2} - \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \Delta_r G^0}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r G^0}{RT^2} + \frac{\Delta_r S^0}{RT} \quad (10.6.9)$$

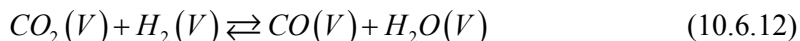
Ha a fenti egyenlet jobb oldalát közös nevezőre hozzuk, és figyelembe vesszük, hogy a  $\Delta_r G^0$  standard reakciószabadentalpia kifejezhető a  $\Delta_r H^0$  standard reakcióentalpiával és a  $\Delta_r S^0$  standard reakcióentrópiával

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 \quad (10.6.10)$$

akkor a közös nevezőre hozás után az eredmény:

$$\left( \frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad (10.6.11)$$

Ezt az egyenletet **van't Hoff- egyenlet**nek nevezik a szakirodalomban. Az egyensúlyi állandó hőmérséklettől való függésének iránya és nagysága a reakcióhőtől függ. Ha a reakció endoterm ( $\Delta_r H^0 > 0$ ), akkor a hőmérséklet növelésével az egyensúlyi állandó növekszik. Ennek következtében a reakcióegyensúly termékek irányába tolódik el, ami több hőt igényel és így a rendszer lehűl. A széndioxid és a hidrogén gáz alábbi reakciójának standard reakcióentalpiája  $\Delta_r H^0 = 41,2 \text{ kJ}$ .



Az 10.6.2. táblázat mutatja, hogy a hőmérséklet növelése milyen jelentős mértékben tolja el az egyensúlyt a termékek képződésének irányába.

**10.6.2. Táblázat:** A hőmérséklet hatása a (10.6.14)-es endoterm reakció egyensúlyi állandójára.

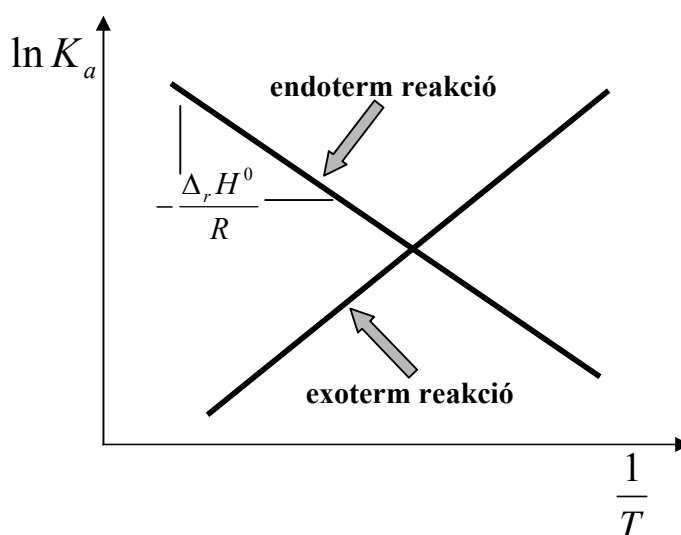
Hőmérséklet ( $^{\circ}\text{C}$ )	$K_p$
700	0,63
800	0,93
900	1,29
1000	1,66

Exoterm reakció esetén ( $\Delta_r H^0 < 0$ ), az egyensúlyi állandó csökken a hőmérséklet növelésével, ezzel csökkentve a rendszer hőmérsékletét. Ez a hatás a **Le Chatelier-Braun elv** egy speciális megnyilvánulása, amely szerint külső hatásra a rendszer e hatás csökkentésével válaszol.

Nem túl széles hőmérséklet tartományban  $\Delta_r H^0$  közel állandónak tekinthető, és az (10.6.11)-es egyenlet könnyen integrálható:

$$\ln K_a = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + konst. \quad (10.6.13)$$

Az egyensúlyi állandó hőmérséklettől való függéséből meghatározható a reakció standard entalpiája, a standard reakcióhő. Ehhez célszerű az egyensúlyi állandó logaritmusát az abszolút hőmérséklet reciprokának függvényében ábrázolni, ahogy azt a 10.6.2 ábra mutatja. Az egyenes meredekségéből a standard reakcióentalpia, tengelymetszetéből pedig az integrációs állandó határozható meg. Ez utóbbi közelítőleg  $\Delta_r S^0 / R$ .



**10.6.2 ábra:** A standard reakcióentalpia meghatározása az egyensúlyi állandó hőmérséklet-függéséből.

A (10.6.13)-as egyenlet a standard reakcióhő ismeretében arra is alkalmas, hogy egy adott  $T^0$  hőmérséklethez tartozó  $K(T^0)$  egyensúlyi állandó értékéből egy másik  $T$  hőmérséklethez tartozó  $K(T)$  egyensúlyi állandót kiszámítsunk:

$$\ln \frac{K(T)}{K(T^0)} = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right) \quad (10.6.14)$$

A reakcióhő általában függ a hőmérséklettől, ahogy azt az előző fejezetben láttuk. Ebből következik, hogy az (10.6.13)-as és (10.6.14)-es egyenletek közelítések, amelyeket csak olyan szűk hőmérséklet tartományban használhatunk, ahol a standard reakcióentalpia hőmérséklettől való függése még elhanyagolható. Ha pontosabb számítást akarunk végezni,

akkor a standardentalpia hőmérséklettől való függését is figyelembe kell venni. Ennek legegyszerűbb módja, ha a (10.2.12)-es egyenletet használjuk és feltételezzük, hogy a fajhő nem függ a hőmérséklettől.

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(T^0) + \Delta_r C_p (T - T^0) \quad (10.6.15)$$

Ebben az esetben az (10.6.11)-es van't Hoff- egyenletet az alábbi formában írhatjuk fel:

$$\left( \frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} = \frac{\Delta_r H^0(T^0) - T^0 \cdot \Delta_r C_p}{RT^2} + \frac{\Delta_r C_p}{RT} \quad (10.6.16)$$

Ennek integrálja:

$$\ln \frac{K(T)}{K(T^0)} = - \frac{\Delta_r H^0(T^0) - T^0 \cdot \Delta_r C_p}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right) + \frac{\Delta_r C_p}{R} \ln \left( \frac{T}{T^0} \right) \quad (10.6.17)$$

Az (10.6.14)-es és (10.6.17)-es egyenletek összehasonlítása azt mutatja, hogy az esetek nagy többségében a reakcióhő hőmérséklettől való függése csak kismértékben befolyásolja a végeredményt.

### 10.6.2 Kémiai reakciók egyensúlyának függése a nyomástól

Kémiai reakciók egyensúlyának nyomásváltoztatással történő megzavarása főként gázfázisú reakcióknál jelentős, ezért a továbbiakban tökéletes gázok kémiai egyensúlyát vizsgáljuk. A termodinamikai egyensúlyi állandót az (10.6.7)-es összefüggéssel definiáltuk. Ebben a reakció standard szabadentalpia változása szerepel, ami nem függ a nyomástól. Így az egyensúlyi állandó értéke sem függ a nyomástól.

$$\left( \frac{\partial \ln K_a}{\partial p} \right)_T = \frac{\partial}{\partial p} \left( - \frac{\Delta_r G^0}{RT} \right)_T = 0 \quad (10.6.18)$$

A fenti összefüggés azonban nem azt jelenti, hogy az egyensúlyi összetétel nem változik meg nyomásváltozás hatására.

Vizsgáljunk meg egy gázreakciót, tökéletes gázállapotot feltételezve. Ebben az esetben az aktivitásokat helyettesíthetjük a parciális nyomásokkal. A (10.1.9)-es egyenlettel definiált egyensúlyi állandót írjuk fel a komponensek  $p_i$  parciális nyomásával és  $\nu_i$  sztöchiometriai együtthatójával.

$$K_p = \frac{p_C^{\nu_C} p_D^{\nu_D}}{p_A^{\nu_A} p_B^{\nu_B}} = \prod_i p_i^{\nu_i} \quad (10.6.19)$$

Fejezzük ki a komponensek koncentrációját móltörttekkel.

$$x_i = \frac{p_i}{P} \quad (10.6.20)$$

ahol a gázelegy teljes nyomása  $P = \sum_i p_i$ . Ekkor a (10.6.21)-es egyenlet helyett írhatjuk, hogy

$$K_p = \prod_i p_i^{\nu_i} = \prod_i (x_i P)^{\nu_i} = \prod_i (x_i)^{\nu_i} P^{\sum \nu_i} = K_x \cdot P^{\sum \nu_i} \quad (10.6.21)$$

Jelöljük az előjeles sztöchiometriai arányszámok összegét, a reakció mólszám változását  $\Delta \nu = \sum_i \nu_i$ -el. Ekkor a parciális nyomással és a móltörttel kifejezett egyensúlyi állandó kapcsolata:

$$K_x = K_p \cdot P^{-\Delta \nu} \quad (10.6.22)$$

A fenti összefüggésből következik, hogy ha a reakció nem jár mólszám változással, azaz  $\Delta \nu = 0$ , akkor a kétféle egyensúlyi állandó megegyezik:  $K_p = K_x$ . Mivel  $K_p$  értéke nem függ a nyomástól, ezért az (10.6.24)-es egyenlet szerint a nyomás megváltozása  $K_x$  értékét befolyásolja. Az ammónia szintézisnél, ahol  $\Delta \nu = -2$ , ebből következik, hogy  $K_x = K_p \cdot P^2$ . A nyomás növelése az egyensúlyt az ammónia mennyiségének növelése irányába mozdítja el.

$K_x$  nyomástól való függésének irányát és mértékét a termodinamika segítségével is tanulmányozhatjuk. A (10.6.24)-es egyenlet alapján írhatjuk, hogy

$$\left( \frac{\partial \ln K_x}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial P} \right)_T - \Delta \nu \cdot \left( \frac{\partial \ln P}{\partial P} \right)_T \quad (10.6.23)$$

A fenti összefüggés jobb oldalának első tagja zérus, a második tagja pedig a nyomástól függ:

$$\left( \frac{\partial \ln K_x}{\partial P} \right)_T = -\frac{\Delta \nu}{P} \quad (10.6.24)$$

A móltörttekkel kifejezett egyensúlyi állandó változásának iránya a  $\Delta \nu$  mólszám változás előjelétől függ.  $\Delta \nu > 0$  esetén, a nyomás növelése az egyensúlyt a reaktánsok irányába tolja el, míg mólszám csökkenéssel járó reakciónál ( $\Delta \nu < 0$ ) a nyomás növelése a termékek keletkezésének kedvez. Ha a gázelegyet tökéletes gázok elegyének tekintjük, akkor minden komponensre fennáll, hogy  $p_i V_i = \nu_i RT$ . Ennek analógiájára írhatjuk, hogy

$$P \cdot \Delta_r V_m = \Delta \nu RT \quad (10.6.25)$$

A fenti két egyenlet összevonásával kapjuk, hogy

$$\left( \frac{\partial \ln K_x}{\partial P} \right)_T = -\frac{\Delta_r V_m}{RT} \quad (10.6.26)$$

A móltörttel kifejezett egyensúlyi állandó változásának irányát és nagyságát a (10.1.13)-as egyenlettel definiált reakciótérfogat-változás szabja meg. Ha a kémiai átalakulás térfogati kontrakcióval jár együtt, akkor az egyensúly a nyomás növelésével a termékképződés irányába tolódik el. Ha a folyamat során  $\Delta_r V_m > 0$  akkor a nyomás növelése az egyensúlyt a reaktánsok irányába szorítja vissza. Ez is a Le Chatelier-Braun elv egyik megnyilvánulása és nemcsak gázfázisú reakciókra igaz.



### 10.6.2.1 A termikus disszociáció fok és az egyensúlyi állandó kapcsolata gázreakcióknál

Bomlási gázreakcióknál a nyomással kifejezett egyensúlyi állandó kapcsolatba hozható a termikus disszociáció fokkal. Ez utóbbi mennyiség megadja, hogy a molekulák hányad része bomlott el. Vizsgáljuk meg a következő izoterm bomlási reakciót.



Gázreakcióknál a koncentráció helyett a parciális nyomást használjuk. A parciális nyomásokkal kifejezett egyensúlyi állandó a következő:

$$K_p = \frac{p_A^2}{p_{A_2}} \quad (10.6.28)$$

Jelöljük az  $A_2$  molekulák mennyiségét  $n_o$ -al a kezdeti állapotban. Ha  $\alpha_T$  a termikus disszociáció fok, akkor az elbomlott  $A_2$  jelű molekulák mennyisége:  $n_o \cdot \alpha_T$ . Ezekből  $2n_o \cdot \alpha_T$  mól  $A$  jelű molekula keletkezik. Az el nem bomlott molekulák mennyisége:  $n_o - n_o \cdot \alpha_T = n_o(1 - \alpha_T)$ . A rendszerben jelen lévő összes komponens mennyisége mólokban kifejezve pedig:  $2n_o \cdot \alpha_T + n_o(1 - \alpha_T) = n_o(1 + \alpha_T)$ .

Jelöljük a teljes nyomást  $p$ -vel. Használjuk ki azt, hogy izoterm körülmények között a nyomás arányos a mólszámmal. Ebből következik, hogy a parciális nyomás és a teljes nyomás hányadosa:

$$\frac{p_{A_2}}{p} = \frac{n_o(1 - \alpha_T)}{n_o(1 + \alpha_T)} = \frac{(1 - \alpha_T)}{(1 + \alpha_T)} \quad (10.6.29)$$

$$\frac{p_A}{p} = \frac{2n_o\alpha_T}{n_o(1 + \alpha_T)} = \frac{2\alpha_T}{(1 + \alpha_T)} \quad (10.6.30)$$

A fenti két egyenlet felhasználásával a  $K_p$  egyensúlyi állandóra kapjuk, hogy

$$K_p = \frac{p_A^2}{p_{A_2}} = \frac{4\alpha_T^2}{1 - \alpha_T^2} p \quad (10.6.31)$$

A nyomással kifejezett egyensúlyi állandóból a teljes nyomás ismeretében meghatározhatjuk a bomlás mértékét. Megjegyezzük, hogy a fenti összefüggés csak a (10.6.29)-es sztöchiometriai egyenlet esetén érvényes. Más típusú reakcióknál másfajta kapcsolat létezik. Ezeket foglaljuk össze az 10.6.3. Táblázatban.

**10.6.3 Táblázat: Az egyensúlyi állandó és a termikus disszociációfok kapcsolata**

reakció	egyensúlyi állandó
$A_2 \rightleftharpoons 2A$	$K_p = \frac{4\alpha_T^2}{1-\alpha_T^2} p$
$AB \rightleftharpoons A + B$	$K_p = \frac{\alpha_T^2}{1-\alpha_T^2} p$
$2AB \rightleftharpoons A_2 + B_2$	$K_p = \frac{\alpha_T}{2(1-\alpha_T)}$
$2A_2B \rightleftharpoons 2A_2 + B_2$	$K_p = \frac{\alpha_T^3}{(2+\alpha_T)(1-\alpha_T)^2} p$
$2A_3B \rightleftharpoons 3A_2 + B_2$	$K_p = \frac{27\alpha_T^4}{16(1-\alpha_T^2)^2} p^2$

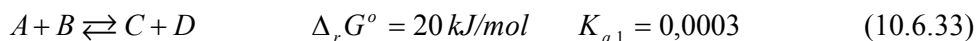
### 10.6.3 Kapcsolt reakciók egyensúlyi állandója

A 10.1.1 fejezetben bemutattuk, hogy a kémiai reakció irányát a reakciószabadentalpia előjele határozza meg.  $\Delta_r G$  értékének megváltoztatásával a reakció lefolyását befolyásolni lehet. Az egyik lehetőség az, ha  $\Delta_r G$ -t a koncentrációk (aktivitások) változtatásával módosítjuk. Mivel

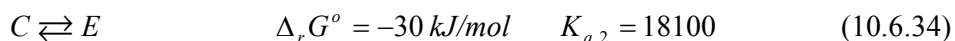
$$\Delta_r G = \Delta_r G^o + RT \ln \frac{a_C^{v_C} a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} a_B^{v_B}} \quad (10.6.32)$$

a fenti egyenlet szerint a C és D irányú átalakulásnak kedvez ( $\Delta_r G$  értékét csökkenti), ha az elegyben megnöveljük az A és/vagy B komponens koncentrációját, vagy ha eltávolítjuk a rendszerből a C és/vagy D komponenseket. Ez a módszer azonban nem túl hatékony. Más lehetőség is van.

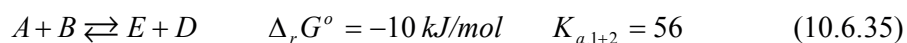
A 10.2 fejezetben Hess tételénél kihasználtuk azt, hogy az entalpia állapotfüggvény, ezért a reakcióhő csak a kezdeti- és a végállapot entalpia különbségétől függ. Mivel a szabadentalpia is állapotfüggvény, ezért egy összetett reakciót több egyedi reakciólépésre lehet bontani, vagy egy egyszerű reakciót a végtermék előállítására céljából „bonyolíthatunk”. Az egyedi lépések sztöchiometriai egyenleteinek összeadásával vagy kivonásával együtt ugyanis az adott reakcióhoz tartozó szabadentalpiákat is össze kell adni, vagy ki kell vonni. Ezzel a módszerrel „kerülő úton” előállíthatunk olyan anyagokat, amelyek közvetlen (egyszerűbb) előállításának termodinamikai akadálya van: ( $\Delta_r G > 0$ ). Vizsgáljuk meg az alábbi szimbolikus kémiai reakciót. Célunk a D jelű anyag előállítása.



A fenti reakció egyensúlyi állandója szobahőmérsékleten a (10.6.32)-es egyenlet alapján:  $K_{a,1} = 0,0003$ . Ez a kis érték azt jelenti, hogy gyakorlatilag nem keletkeznek termékek (C és D). A (10.6.33)-as egyensúlyt a D-jelű anyag keletkezése irányába úgy tudjuk eltolni, ha folyamatosan eltávolítjuk a rendszerből a C jelű komponenst. Ennek egyik módja, a külső beavatkozáson kívül, hogy egy olyan kémiai reakciót indítunk el, ami fogyasztja C-t. Példaként vegyük az alábbi reakciót:



Ehhez a reakcióhoz nagy egyensúlyi állandó tartozik:  $K_{a,2} = 18100$ . Ebből következik, hogy csaknem az összes  $C$  jelű anyag átalakul  $E$ -vé. A  $D$ -jelű komponens számára így a visszalakuláshoz szükséges  $C$  hiányzik. A második reakció szinte „maga után huzza” az elsőt. Ugyanezt a termodinamika nyelvén is megfogalmazhatjuk. A két reakció „összevonása” (a sztöchiometriai egyenletek összeadása) a standard reakciószabadentalpiák összegzését jelenti.

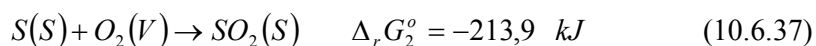


A kapcsolt reakcióhoz tartozó egyensúlyi állandó  $K_{a,1+2} = 56$ . Így a két reakció összekapcsolásával a  $D$ -jelű komponens képződését nagymértékben elősegítettük. Az is látszik, hogy az átalakuláshoz szükséges energiát az összetett reakció sztöchiometriai egyenletében meg sem jelenő  $C$ -jelű komponens biztosítja. Vegyük észre, hogy a két reakció összekapcsolásának szükséges feltétele az, hogy legyen legalább egy olyan komponens, amely mindkét reakcióegyenletben szerepel, de az ellenkező oldalon. Jelen esetben ez a  $C$ -jelű anyag.

Ezt az általános bevezetést két konkrét példával illusztráljuk. Először nézzük meg a réz-szulfid bomlásának reakcióját<sup>1</sup>:



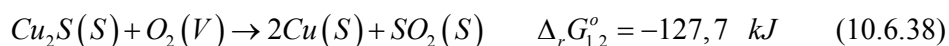
A fenti reakcióhoz  $\Delta_r G_1^\circ = 86,2 \text{ kJ}$  standard reakciószabadentalpia tartozik. Ez azt jelenti, hogy ez a folyamat csak a fent leírttal ellenkező irányba mehet végbe. Ha a rézszulfidból rézet akarunk előállítani, akkor más módon kell eljárunk. Ha ezt a bomlási reakciót össze tudjuk kapcsolni egy olyan erősen negatív standard reakciószabadentalpiájú kémiai folyamattal, amely a közös reakció szabadentalpiáját a negatív tartományba viszi, akkor a réz redukálásának nincs termodinamikai akadály. Célszerűnek tűnik a kén eltávolítása negatív reakciószabadentalpiájú égési reakcióval.



Ehhez meglehetősen nagy negatív reakciószabadentalpia tartozik:  $\Delta_r G_2^\circ = -213,9 \text{ kJ}$ . A két reakció „összekapcsolásának” eredményeként kapott újabb folyamat

---

<sup>1</sup> A zárójelben lévő  $S$  a szilárd halmazállapotra utal.



szabadentalpiája a két reakció szabadentalpiájának összege:

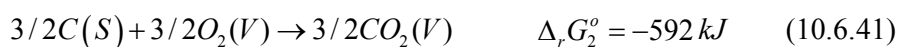
$$\Delta_r G_{1,2}^\circ = \Delta_r G_1^\circ + \Delta_r G_2^\circ = -127,7 \text{ kJ} \quad (10.6.39)$$

Ez már jelentős negatív érték, tehát a réz-szulfid redukciója oxigén jelenlétében megvalósítható. Ebben az esetben az energiaforrás a kén oxidációja volt.

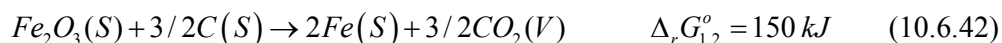
Hasonló példa a vas-oxid redukciója:



A vas-oxid ilyen egyszerű bontása nem valósítható meg. Az oxigén elvitele például a szénnel történő reakciójával valósítható meg.



Az együttes reakció standard szabadentalpiája 25 C°-on



Ez a pozitív érték még nem teszi lehetővé 25 C°-on a vas-oxid redukcióját. Használjuk ki azt, hogy a gáz halmazállapotú termékeknel a reakcióentrópia pozitív, ezért a reakciószabadentalpia csökken a hőmérséklet növelésével. A számítások szerint a standard reakciószabadentalpia  $T = 563 \text{ C}^\circ$ -on vált előjelet, ami azt jelenti, hogy  $T > 563 \text{ C}^\circ$ - hőmérsékleteken a redukciónak már nincs termodinamikai akadály. Az energiaforrás most a szén oxidációja.

Ez a két példa is azt mutatja, hogy egy termodinamikai szempontból kedvezőtlen reakció összekapcsolása egy kedvező kémiai reakcióval az átalakulás irányát megfordíthatja.

A kapcsolt kémiai reakcióknak igen nagy szerepe van a biokémiai folyamatokban. Igen sok biokémiai reakció lefolyását az adenozin-trifoszfát (ATP) hidrolízise, mint az energiát szolgáltató „húzó” reakció teszi lehetővé.

### 10.6.4 Az egyensúlyi elegy összetétele

Az egyensúlyi elegy összetételét a sztöchiometriai egyenlet, a kezdeti koncentrációk és az egyensúlyi állandó ismeretében határozhatjuk meg. Példaként vegyünk a következő sematikus reakciót.



Ennek a reakciónak a koncentrációkkal kifejezett egyensúlyi állandója:

$$K_c = \frac{[C]_e^{\nu_C} \cdot [D]_e^{\nu_D}}{[A]_e^{\nu_A} \cdot [B]_e^{\nu_B}} \quad (10.6.44)$$

Ahol  $[A]_e, [B]_e, [C]_e, [D]_e$  a keresett egyensúlyi koncentrációkat jelöli. Ezek értékét a  $[A]_o, [B]_o, [C]_o, [D]_o$  kezdeti koncentrációk ismeretében határozhatjuk meg. A számítások megkönnyítése érdekében tételezzük fel, hogy az elegy térfogata egységnyi. Ebben az esetben az átalakult anyagmennyiség egyben koncentrációt is jelent.

Tegyük fel, hogy az egyensúly eléréséig az  $A$  jelű reaktánsból  $x$  mól reagál el. Ha a reaktánsok sztöchiometriai arányszámai megegyeznek ( $\nu_A = \nu_B$ ), akkor ugyanennyi mól fogy el a  $B$ -jelű anyagból is. Ellenkező esetben ( $\nu_A \neq \nu_B$ )  $B$  fogyása az  $A$  fogyásának  $\nu_B / \nu_A$  szorosa lesz, azaz  $x \cdot \nu_B / |\nu_A|$ . Nézzük a termékek keletkezését. Ha ( $|\nu_A| = \nu_C$ ) akkor a  $C$  jelű termékből  $x$  mól keletkezik. Ha ez a feltétel nem áll fenn, akkor a  $C$  anyagból  $x \cdot \nu_C / |\nu_A|$  mól keletkezik. Hasonlóan határozhatjuk meg a  $D$ -jelű reaktáns keletkezésének mennyiségét is. Az adatokat célszerű táblázatba gyűjteni.

### 10.6.5. Táblázat: Az egyensúlyi elegy összetételének meghatározása

Kezdeti koncentrációk	változás	Egyensúlyi koncentráció
$[A]_o$	$-x$	$[A]_e = [A]_o - x$
$[B]_o$	$-x \cdot \nu_B / \nu_A$	$[B]_e = [B]_o - x \cdot \nu_B / \nu_A$
$[C]_o$	$x \cdot \nu_C /  \nu_A $	$[C]_e = [C]_o + x \cdot \nu_C /  \nu_A $
$[D]_o$	$x \cdot \nu_D /  \nu_A $	$[D]_e = [D]_o + x \cdot \nu_D /  \nu_A $

A táblázat adatainak ismeretében írjuk át a (10.6.44)-es összefüggést:

$$K_c = \frac{([C]_o + x \cdot \nu_C / |\nu_A|)^{\nu_C} ([D]_o + x \cdot \nu_D / |\nu_A|)^{\nu_D}}{([A]_o - x)^{\nu_A} ([B]_o - x \cdot \nu_B / |\nu_A|)^{\nu_B}} \quad (10.6.45)$$

Ha kezdetben nincs jelen termék, akkor a fenti kifejezés egyszerűbb alakban írható:

$$K_c = \frac{(x \cdot \nu_C / |\nu_A|)^{\nu_C} (x \cdot \nu_D / |\nu_A|)^{\nu_C}}{([A]_o - x)^{|\nu_A|} ([B]_o - x \cdot \nu_B / |\nu_A|)^{|\nu_B|}} \quad (10.6.46)$$

Az egyensúlyi állandó és a kezdeti koncentrációk ismeretében meg kell oldanunk a fenti egyenletet  $x$ -re. Majd ezt a táblázat „Egyensúlyi koncentráció” oszlopába helyettesítve kapjuk meg az elegy összetételét. Ez az algebrai számítási módszer csak egyszerű egyensúlyoknál használható. Összetett egyensúlyoknál más módszert követünk. Példaként vizsgáljuk meg az alábbi összetett reakciót:



Legyen az  $A$  jelű anyag kezdeti koncentrációja  $[A]_o$ , a  $B$  jelűé meg  $[B]_o$ . Az egymást követő egyensúlyok állandója:

$$K_1 = \frac{[C]}{[A][B]^2} \quad (10.6.48)$$

$$K_2 = \frac{[D]^2}{[C]} \quad (10.6.49)$$

Az egyensúlyi összetétel meghatározása most a négy koncentráció megadását jelenti. Ehhez legalább négy egyenlet szükséges. A két egyensúlyi állandó kifejezésén kívül használjuk ki a sztöchiometriából adódó lehetőségeket. A reakció bármely pillanatában fenn áll, hogy

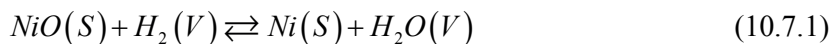
$$[A]_o = [A] + [C] + [D]/2 \quad (10.6.50)$$

$$[B]_o = [B] + 2[C] + [D] \quad (10.6.51)$$

Az egyensúlyi összetétel meghatározását a (10.6.48) - (10.6.51)-es egyenletrendszer megoldása jelenti.

## 10.7 Heterogén kémiai egyensúlyok

A fázishatáron lejátszódó kémiai folyamatokat **heterogén reakcióknak** nevezzük. Ezek leggyakrabban szilárd/gáz, valamint szilárd/folyadék határfelületen játszódnak le. Nem ritkák azonban az olyan reakciók, amelyeknél egyszerre három fázis van jelen. Erre példa a szilárd nikkell-oxid hidrogén gázzal történő redukciója<sup>1</sup>:



A szilárd halmazállapotú nikkell-oxid a hidrogén gázzal reagál, majd a keletkező tiszta nikkell önálló kristályos fázist képez a nikkell-oxid mellett. A reakciószabadentalpia meghatározásához szükség van a komponensek kémiai potenciáljára.

$$\Delta_r G = \mu_{\text{Ni}} + \mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{NiO}} - \mu_{\text{H}_2} \quad (10.7.2)$$

A szilárd fázisú anyagok kémiai potenciálja az egyensúly hőmérsékletére és nyomására vonatkoztatott moláris szabadentalpiával egyezik meg. Ha a nyomás nem túl nagy, akkor a szilárd anyagok szabadentalpiáját a nyomástól függetlennek tekinthetjük, és helyükbe a standard moláris szabadentalpiát írhatjuk be. A gázfázisú komponens kémiai potenciálját a parciális nyomásokkal fejezhetjük ki:

$$\Delta_r G = G_{m,\text{Ni}} + \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 + RT \ln p_{\text{H}_2\text{O}} - G_{m,\text{NiO}} - \mu_{\text{H}_2}^0 + RT \ln p_{\text{H}_2} \quad (10.7.3)$$

A kémiai egyensúly akkor valósul meg, amikor a  $\Delta_r G = 0$  feltétel teljesül. Ezt figyelembe véve a reakció standard szabadentalpiája:

$$\Delta_r G^0 = G_{m,\text{Ni}} + \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 - G_{m,\text{NiO}} - \mu_{\text{H}_2}^0 = -RT \ln K_p = RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \quad (10.7.4)$$

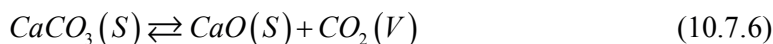
Ebből az egyensúlyi állandó:

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (10.7.5)$$

A  $\Delta_r G^0$  standard reakció-szabadentalpia csak a hőmérséklettől függ. Ebből következik, hogy adott hőmérsékleten az egyensúlyi elegyben egy meghatározott vízgőz-hidrogén arány áll be. Ha ezt az arányt megváltoztatjuk, például úgy, hogy a vízgőzt elvezetjük vagy megkötjük, akkor az egyensúlyt a nikkellképződés irányába toljuk el.

A fenti példa mutatja, hogy az egyensúlyi állandóban a szilárd fázisra vonatkozó koncentráció adatok nem szerepelnek. Ennek oka, hogy a tiszta szilárd fázisú anyagoknak egységnyi az aktivitása.

Vizsgáljunk meg most egy olyan kémiai reakciót, amelyben csak egyféle gázfázisú komponens van. Erre példa a kalcium-karbonát bomlása.



<sup>1</sup> A zárójelben lévő betűk a halmazállapotot jelölik. S: szilárd, V: légnemű



A reakciószabadentalpia meghatározásához szükség van a komponensek kémiai potenciáljára.

$$\Delta_r G = \mu_{CaO}^0 + \mu_{CO_2} - \mu_{CaCO_3}^0 = \mu_{CaO}^0 + \mu_{CO_2}^0 - \mu_{CaCO_3}^0 + RT \ln p_{CO_2} \quad (10.7.7)$$

Alkalmazva az egyensúly  $\Delta_r G = 0$  feltételét, az egyensúlyi állandóra kapjuk, hogy

$$\Delta_r G^0 = \mu_{CaO}^0 + \mu_{CO_2}^0 - \mu_{CaCO_3}^0 = -RT \ln K_p = -RT \ln p_{CO_2} \quad (10.7.8)$$

Ebből következik, hogy a kémiai átalakulás egyensúlyi állandója megegyezik a szén-dioxid parciális nyomásával:

$$K_p = p_{CO_2} \quad (10.7.9)$$

Ebben az egyensúlyi rendszerben a szén-dioxid parciális nyomását nem lehet minden határon túl növelni. Ugyanis, ha a  $CaO$  felett  $p_{CO_2} < K_p$ , akkor egyáltalán nem képződik  $CaCO_3$ , ez a  $CaO$  képződésének kedvez. Ha  $K_p$  értékig növeljük a szén-dioxid parciális nyomását, akkor megindul a  $CaCO_3$  képződése. További  $CO_2$ -adagolás már nem növeli a nyomást, hanem az egyensúlyt a  $CaCO_3$  képződésének irányába tolja el.

A standard reakciószabadentalpia ismerete nagy segítséget jelent kémiai folyamatok tervezésénél. Ezt a fémoxidok redukálásának példáján mutatjuk be. Vizsgáljuk meg a következő kétféle redukciós folyamatot:

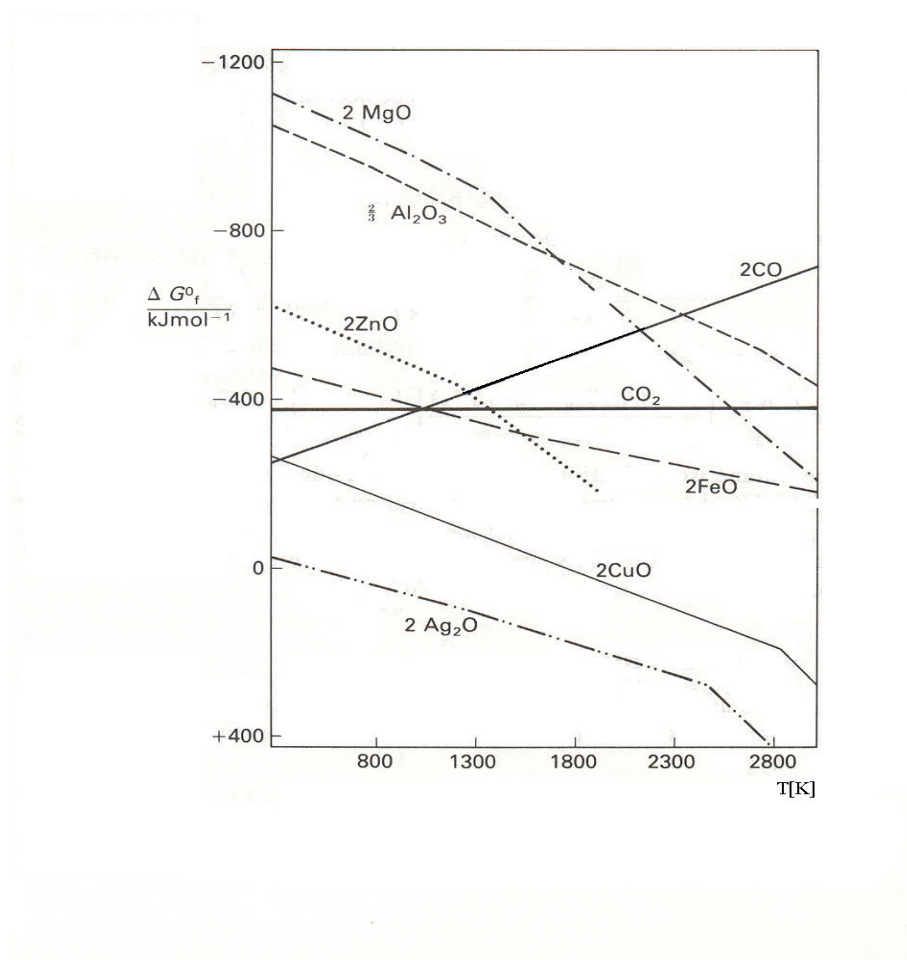


ahol  $Me$  egy tetszőleges kétértékű fémeket jelent.

A redukció csak akkor mehet végbe, ha a szén valamelyik oxidjának (a szénmonoxidnak vagy a széndioxidnak) a standard reakció-szabadentalpiája negatívabb, mint a fémoxidé. Ha ez a feltétel teljesül, akkor a szén reakcióba léphet a fémoxid oxigénjével. Az 10.5.1 ábra mutatja, hogyan függ különböző fém-oxidok és a szén-dioxid, valamint a szénmonoxid képződési reakciójának standard-reakciószabadentalpiája a hőmérséklettől. A diagram alapján megállapítható, hogy szobahőmérsékleten csak az ezüst-oxid redukálható szénnel, mert az  $Ag_2O$  standard reakció-szabadentalpiájánál negatívabb a  $CO$  és a  $CO_2$  standard reakció-szabadentalpiája. Az ábráról az is leolvasható, hogy a vas-oxidot csak 1200 K-nél magasabb hőmérsékleten lehet redukálni. A cink-, és a magnézium-oxid redukciója 1200 K, illetve 2100 K-nél magasabb hőmérsékleten játszódhat le. Az  $Al_2O_3$  még 2300 K hőmérsékleten is stabil. Az is kiolvasható a diagramból, hogy milyen hőmérsékleten indul meg az oxidok bomlása. Annál a  $T_{boml.}$  hőmérsékletnél, ahol  $\Delta_r G^0$  előjelet vált:  $\Delta_r G^0(T < T_{boml.}) < 0 \Rightarrow \Delta_r G^0(T > T_{boml.}) > 0$ .  $T > T_{boml.}$  hőmérsékletén a vegyület már nem stabil, elbomlik. Ez látszik mind az  $Ag_2O$ , mind pedig a  $CuO$  példáján. Az  $Ag_2O$  500 K-nél bomlik, a  $CuO$  pedig 1800 K-nél nagyobb hőmérsékleteken nem létezhet.

Megjegyezzük, hogy a fenti példáknál feltételeztük, hogy a légnemű komponensek egyensúlyi parciális nyomása 1 bar. Vákuumban vagy nitrogénben az oxidok alacsonyabb

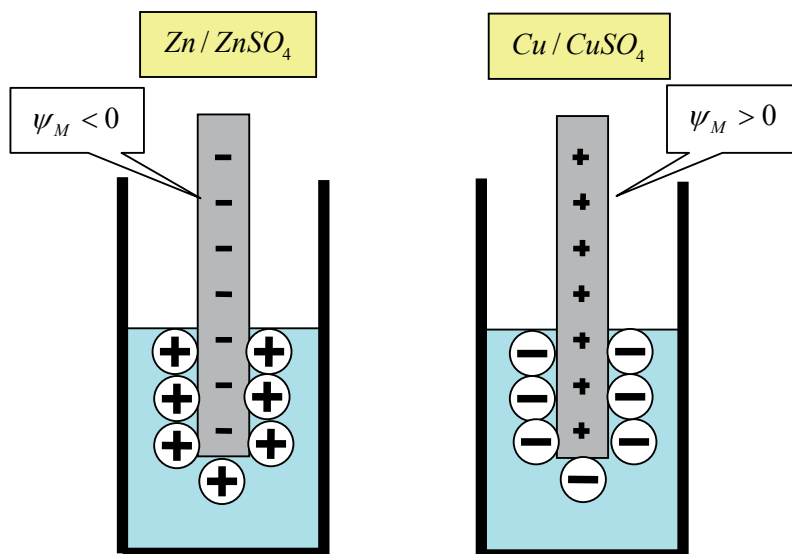
hőmérsékleten bomlanak, nagyobb (több bar)  $O_2$  parciális nyomásnál pedig csak magasabb hőmérsékleten!



**10.7.1 ábra:** Néhány oxid képződésének standard reakció szabadentalpiája a hőmérséklet függvényében (**Ellingham diagram**). [14]

### 10.7.1. Fém felületek elektromos tulajdonságai fémsó oldatban

Tekintsünk egy olyan heterogén rendszert, amelyben  $M$  jelű fém merül saját sójának oldatába. Az oldat tartalmazza a  $z$  töltésű fém  $M^{z+}$  kationjait az  $X^{z-}$  anionok mellett. Az ilyen összetett rendszert **elektroádnak** nevezzük. A különböző fázisok érintkezésénél különleges sajátságokkal rendelkező fázishatár alakulhat ki az elektromos töltések átrendeződése vagy felületi felhalmozódása miatt.



10.7.2 ábra: Töltések kialakulása fém/fémsó határfelületen

A fázishatáron bekövetkező töltésátrendeződés elektromos kettősréteg formájában nyilvánul meg. Kialakulása a következő okokra vezethető vissza:

- töltésátmenet a fázishatáron keresztül
- az anionok és a kationok különböző mértékű adszorpciója
- dipólusmolekulák orientált adszorpciója
- atomok, molekulák deformációja és polarizációja a határréteg erőterében

Az elektromos kettősréteg kialakulásáért leggyakrabban a fázishatáron történő töltésátmenet a felelős. A néhány nm vastagságú elektromos kettősrétegben az elektromos térerősség igen nagy, ami nagymértékben befolyásolja a kémia folyamatokat.

Az elektromos kettősréteg kialakulása miatt a fém és az oldat között potenciálkülönbség alakul ki. Ennek nagysága és előjele az anyagi minőségtől függ.

A fém oldódási, illetve a fémsó kiválási törekvése az alábbi reakció szabadentalpiaváltozásától függ:



Vizsgáljuk meg, hogy a fém/oldat határfelületen az egyensúlyi potenciálkülönbséget milyen tényezők alakítják ki. Alkalmazzuk az egyensúlyi feltételt az (10.7.12)-es reakcióra A 7.1.5

fejezetben megmutattuk, hogy egyensúlyban a „reagensek” és a „termékek” elektrokémiai potenciáljának meg kell egyeznie. Ennek megfelelően írhatjuk, hogy

$$\tilde{\mu}_{z+} + z\tilde{\mu}_e = \tilde{\mu}_M \quad (10.7.13)$$

ahol  $\tilde{\mu}_{z+}$  a fémionok,  $\tilde{\mu}_e$  az elektronok és  $\tilde{\mu}_M$  a tiszta fém elektrokémiai potenciálja. Az elektrokémiai potenciál (7.1.73)-as definíciója alapján mondhatjuk, hogy semleges atom (M) elektrokémiai potenciálja megegyezik a  $\mu_M$  kémiai potenciállal. Helyettesítsük be az elektrokémiai potenciál kifejezésbe az oldat ( $\psi_{aq}$ ) és a fém ( $\psi_M$ ) elektromos potenciálját:

$$[\mu_{M^{z+}} + zF\psi_{aq}] + z[\mu_e - F\psi_M] = \mu_M \quad (10.7.14)$$

Fejezzük ki az elektromos potenciálkülönbséget,  $\Delta\psi$ -t:

$$\Delta\psi = \psi_M - \psi_{aq} = \frac{1}{zF}(\mu_{M^{z+}} + z\mu_e - \mu_M) \quad (10.7.15)$$

A fenti összefüggésben szereplő kémiai potenciálok közül egyedül a fémion  $\mu_{M^{z+}}$  kémiai potenciálját tudjuk egyszerűen változtatni. Növeljük a fémionok koncentrációját! Ekkor a  $\mu_{M^{z+}}$  kémiai potenciál növekszik és (10.7.15) szerint a fémelektrod elektromos potenciálja az oldathoz képest egyre pozitívabb lesz. A pozitív potenciál kialakulása természetesen töltésáramlással jár együtt, az ionkoncentráció növelése hatására a (10.7.12)-es reakció analitikailag észlelhetetlenül kis mértékben balról jobbra lejátszódik, ezzel pozitív töltés tűnik el az oldatból és jelenik meg a fémen. Az elektródon negatív potenciál kialakulása akkor várható, ha a fém kémiai potenciálja nagy, vagyis oxidálódásra hajlamos.

Az  $M^{z+}$  ionok kémiai potenciálját (formálisan) az alábbi egyenlet adja meg:

$$\mu_{M^{z+}} = \mu_{M^{z+}}^o + RT \ln a_{M^{z+}} \quad (10.7.16)$$

Írjuk be ezt a (9.4.4)-es összefüggésbe

$$\Delta\psi = \frac{\mu_{M^{z+}}^o + z\mu_e - \mu_M}{zF} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln a_{M^{z+}} \quad (10.7.17)$$

Vezessük be a következő rövidítést.

$$\Delta\psi^o = \frac{\mu_{M^{z+}}^o + z\mu_e - \mu_M}{zF} \quad (10.7.18)$$

ahol  $\Delta\psi^o$  az egységnyi aktivitású fémoldatba merülő fém egyensúlyi elektromos potenciálja az oldathoz képest. A  $\Delta\psi^o$  mennyiséget **standard potenciálkülönbségnek nevezzük**.  $Zn / ZnSO_4$  esetében  $\Delta\psi^o = -0,76$  mV, míg a  $Cu / CuSO_4$  rendszerénél  $\Delta\psi^o = +0,15$ .

Megjegyezzük, hogy standard állapotban a tiszta elemek kémiai potenciálja zérus, így a fenti egyenletekből  $\mu_M$  mennyiséget elhagyhatjuk.

A standard potenciálkülönbség segítségével átírhatjuk a (10.7.17)-es összefüggést. Eredményül kapjuk:

$$\Delta\psi = \Delta\psi^o + \frac{RT}{zF} \cdot \ln a_{M^{z+}} \quad (10.7.19)$$



***Svante August Arrhenius ( 1859-1927) svéd fiziko- kémikus.***

*Arrhenius az uppsalai egyetemen fizikát, matematikát, és kémiát tanult, majd Stockholmba költözött és az elektrolízis témájából készítette el doktori munkáját. Az értekezést a disszociáció elméletéről elégséges eredménnyel díjazták. Értekezésének másolatát elküldte kora legjobb fizikai kémikusainak, akik meg is érték; és 1884 augusztusában Wilhelm Ostwald, német fizikai kémikus, állást ajánlott Arrheniusnak. Arrhenius az 1886-tól 1890-ig terjedő időszakot más kiváló tudósokkal folytatott közös munkával töltötte. Ostwaldnál Rigában, Kohlrauschnál Würzburgban, Ludwig Boltzmannnál Grazban, Jacobus van't Hoffnál Amszterdamban. Ezen évek alatt tovább finomította elméletét, amely fokozatosan támogatókra is talált. 1891-ben stockholmi Műegyetemen kapott állást. 1895-ben fizikaprofesszor, 1896-ban az intézmény rektora lett. Külföldön igen jó hírnek örvendett, de csak 1901-ben választották a Svéd Tudományos Akadémia tagjai közé. 1903-ban saját honfitársai is kárpótolták, amikor a svédek közül elsőként vehette át a kémiai Nobel-díjat.*

*Arrhenius tudományos érdeklődési köre nagyon széles volt; az évek során az oldatok vizsgálatától az immunológia felé fordult a figyelme, ahol úttörő munkát végzett a toxinok területén, majd a geológia és a kozmológia foglalkoztatta. (A keletkező világok; 1908) c. művében több elgondolását is kifejti: pl., az élet az univerzumban a fény nyomásával hajtott baktériumok segítségével terjedhet*

## 11 REAKCIÓKINETIKA

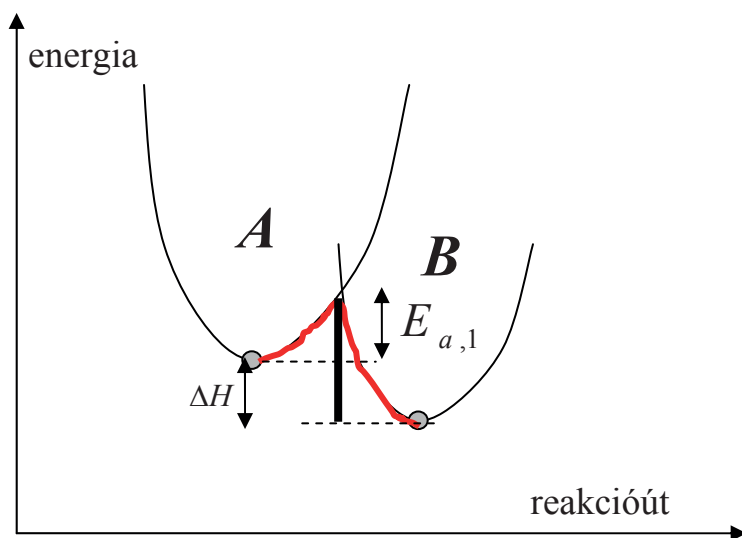
A kémiai reakciók olyan térben és időben lejátszódó folyamatok, amelyek során egyes kémiai komponensek más kémiai komponensekké alakulnak át. A reakció során csökken a **reaktánsok** és növekszik a **termékek** mennyisége, illetve koncentrációja.

A termodinamika - minden eredménye ellenére - nem teszi lehetővé a kémiai folyamatok időbeli lefutásának általános tárgyalását. A termodinamikai adatokból csupán a reakciók lehetőségére következtethetünk, a folyamatok sebességére nem. A tapasztalat szerint ugyanis **nincs egyértelmű kapcsolat a kémiai reakció energiamérlege és kinetikája között**. Példaként tekintsük a víz gázfázisú képződését.



A fenti reakció során a szabadentalpia-csökkenés  $456 \text{ kJ}$ , az entalpiaváltozás pedig  $-483,6 \text{ kJ}$ . Ez a reakció tehát termodinamikai szempontból rendkívül kedvező. Ennek ellenére szobahőmérsékleten, közönséges nyomáson, gyorsító anyag (katalizátor) nélkül ez a reakció nem játszódik le.

Képzeljük el, hogy az  $A$  jelű anyag átalakul  $B$ -jelűvé ( $A \rightarrow B$ ). A reakció megindulása előtt az  $A$ -jelű komponens stabil egyensúlyi állapotában van. Ezt az állapotot az energia minimuma jelzi, ahogy azt a 11.1 ábra mutatja.



**11.1 ábra:** Exoterm reakció potenciális energiájának megváltozása a reakció előrehaladása során

A reakció megkezdésekor az  $A$  molekula elektronszerkezete megbomlik, és potenciális energiája növekszik. A  $B$ -jelű anyag képződésekor a fordított folyamat játszódik le. Az elektronszerkezet átrendeződésévkor a molekula potenciális energiája fokozatosan csökken. A reakció végére a potenciális energia eléri az adott külső körülményeknek megfelelő minimális értéket. Ha a kétfajta molekulához tartozó minimum típusú energia függvényeket egymás mellé tesszük, akkor azt látjuk, hogy az egyik minimumból a másikba csak egy energiagáton keresztül juthatunk el. Ezt az energiagátat, amit **aktiválási energiának** nevezünk, az ábrán függőleges vonal mutatja. Ahhoz, hogy ez a reakció az  $A \rightarrow B$  irányban lejátszódjon, az kell,

hogy az  $A$  jelű molekulák energiáját  $E_{a,1}$  aktiválási energiával megnöveljük. Fordított irányú reakciónál ( $B \rightarrow A$ ) az  $E_{a,2}$  aktiválási energia értéke:  $E_{a,2} = E_{a,1} + \Delta H$ .

A kezdeti és a végállapot közti energia különbség a reakcióhővel kapcsolatos. Mivel ez utóbbi egyaránt lehet pozitív és negatív, ezért a 11.1 ábra csak egy esetet mutat a lehetséges esetek közül.

A fenti példa alapján belátható, hogy – eltekintve a gyök reakcióktól – nincs olyan reakcióút, amely során a rendszer energiája, entalpiája vagy szabadentalpiája a kémiai folyamat során végig csökken. Ahhoz, hogy a reaktáns(ok)ból termék(ek) képződjenek (ami együtt jár  $U$ ,  $H$ ,  $A$ ,  $F$  és  $G$  megváltozásával), a reaktáns(ok)nak először magasabb energiaszintre kell kerülniük. Ezt a magasabb energiaszintet jellemzi az aktiválási energia. Erről a szintről a rendszer a végállapotba úgy kerül, hogy a reakcióhőtől függő mértékben csökken az energiája. A reakció sebességét az aktiválási energia határozza meg, a sebesség nem függ a kezdeti és a végállapot energiáinak különbségétől. Eért nem vezethetjük le a reakciókinetikát a termodinamikából.

**A reakciókinetika a kémiai reakciók sebességével, a sebességet befolyásoló tényezők meghatározásával, valamint a kémiai folyamatok molekuláris szintű értelmezésével foglalkozik.**

A kémiai átalakulás elemi eseményei: a molekulák, atomok, gyökök és ionok találkozása; a köztük lévő energiagát leküzdése; majd a szerkezet átrendeződése. Ezek a folyamatok a komponensek rendkívül változatos kémiai szerkezete miatt igen széles időintervallumban játszódhatnak le. Mai ismereteink szerint a kémiai reakciók lefolyásának jellegzetes ideje, pl. a reakció felezési ideje 12 nagyságrendet ölel át. Az emberi élet  $10^9$  szekundumos (s) átlagos idejéhez képest a hidrolízises reakciók időtartama  $10^4 - 10^{-3}$  s között változik. A leggyorsabb részletesen tanulmányozott kémiai reakciónak, a víz  $H^+$  és  $OH^-$  ionokból történő képződésének a jellegzetes ideje a nanoszekundum ( $10^{-9}$  s) nagyságrendjébe esik. Megjegyezzük, hogy a radiokémiai bomlások, amelyek nem képezik kinetikai tanulmányaink tárgyát, igen hosszú ideig, akár  $10^{16}$  s-ig is eltarthatnak. Pl. a  $^{40}K$  izotóp felezési ideje 1,3 billió év. A kémia reakciók sebességében mutatkozó igen nagymérvű különbségek következtében eltérő kísérleti technikákat kell alkalmazni.



## 11.1 Kémiai reakciók osztályozása

A kémiai reakciók rendkívüli sokfélesége miatt célszerű a kinetikai vizsgálat tárgyát képező rendszereket osztályozni. A fázisok szerint megkülönböztethetünk homogén és heterogén rendszereket. A homogén rendszerben a reaktánsok azonos fázisban (gáz-, folyadék- vagy szilárd fázisban) vannak. A heterogén reaktív rendszereknél - mivel nincs minden reaktáns azonos fázisban - a kinetikai viselkedést nem csupán a kémiai reakciók, hanem a fázisok közötti transzportfolyamatok is meghatározhatják. E felosztásnak megfelelően az egyetlen fázisban lejátszódó reakciókat **homogén reakcióknak** nevezzük, míg a fázishatáron lejátszódó folyamatokat a **heterogén reakciók**. Az utóbbi években előtérbe került a homogén és a heterogén rendszerek között elhelyezkedő kolloid rendszerekben lejátszódó kémiai reakciók vizsgálata. Ezen reakciók kinetikai törvényszerűségei nem illeszthetők be sem a homogén, sem a heterogén reakciókra vonatkozó ismeretekbe.

A reaktív rendszer és környezete közötti kölcsönhatásokat különféle szigetelésekkel korlátozhatjuk.

A környezetétől tökéletesen elkülönített rendszert elszigeteltnek nevezzük. Az elszigetelt rendszerek környezetükkel sem anyagot, sem pedig energiát nem cserélnek, így szükségképpen adiabatikusak. Ennek következtében a rendszer hőmérséklete - a reakcióhő miatt - változik a kémiai átalakulás előrehaladtával.

Zárt rendszerek esetében a rendszer és környezete között anyagcsere nem történik, csak energiacsere. A zárt rendszerek egyik fontos típusa az izoterm rendszer, amelynél a reaktív rendszer hőmérséklete - a konverziótól függetlenül - állandó. Megjegyezzük, hogy reakciókinetikai szempontból zártnak tekinthető az a rendszer is, amelyből csak olyan anyagok távoznak el, amelyek nem vesznek részt a kémiai reakcióban.

A nyílt rendszerek környezetükkel mind anyagot, mind pedig energiát cserélhetnek.

A tapasztalatok szerint a kémiai reakciók ritkán mennek végbe a sztöchiometriai egyenlet által megadott módon. A legtöbb reakcióegyenlet által feltüntetett átalakulás nem egyetlen reakciólépés eredménye, hanem számos egyszerűbb - egymás után vagy egymás mellett - lejátszódó folyamat következménye. Így a reakciók bonyolultsága alapján célszerű megkülönböztetni elemi és összetett reakciókat.

Az egyetlen lépésben végbemenő egyszerű (közttermék nélküli) folyamatot elemi reakciónak nevezzük. **Elemi reakciónak tekinthetünk minden olyan kémiailag lehetséges reakciót, amelyben egy, két de legfeljebb három molekula vesz részt és nem szakad fel kettőnél több kötés.** A több elemi reakcióból felépülő kémiai átalakulást **összetett reakciónak** nevezzük. Néha a legegyszerűbbnek tűnő reakció is igen sok reakciólépésen keresztül játszódik le. Erre példa a víz köpződése hidrogén- és oxigén gázból. Ez a reakció mai ismereteink szerint legalább 60 lépésből áll.

Az összetett reakciókat jellemző sztöchiometriai egyenlet csak a reaktánsok és a termékek mennyiségi viszonyait tükrözi helyesen, de nem ad felvilágosítást a folyamat tényleges végbemenetelének mechanizmusáról, azokról az elemi reakciólépésekről és köztermékekről, melyeken át a folyamat lezajlik. **Közttermékeknek** azokat a kémiai képződményeket (molekulákat, atomokat, gyököket, ionokat, stb.) nevezzük, amelyek a reakció folyamán kimutathatók, és amelyek az adott körülmények között végtermékekké vagy újabb köztermékké alakulnak át. A legtöbb reakció egy vagy több köztermék képződésén keresztül játszódik le.

A kísérleti tapasztalatok szerint a kémiai reakciók sebességét a sztöchiometriai egyenletben nem szereplő "idegen" anyagok is befolyásolhatják. Ha az "idegen" anyag hatására a reakciósebesség növekszik, akkor **katalízisről**, ha pedig csökken, akkor **inhibícióról** beszélünk, magát az anyagot pedig **katalizátornak** ill. **inhibítornak** nevezzük.

A reakciótermékeknek a reakció lefutására gyakorolt hatása alapján megkülönböztethetünk **visszacsatolásos** és **visszacsatolás-mentes** reakciókat. A visszacsatolás-mentes folyamatoknál a termékeknek vagy a közttermékeknek nincs hatása az átalakulás sebességére. Ellenkező esetben visszacsatolásos reakcióval van dolgunk. Ha a reakció termékei, vagy közttermékei növelik a reakció sebességét, akkor **autokatalízissel**, ha pedig csökkentik, akkor **autóinhibícióval** van dolgunk.

### 11.1.1 A reakciósebesség fogalma

Tekintsük a következő egyszerű reakciót, amely közbenső termékek felhalmozódása nélkül, a következő általános sztöchiometriai egyenlet szerint játszódik le:



ahol  $A$  és  $B$  a reaktánsokat,  $C$  és  $D$  pedig a képződő termékeket jelöli,  $\nu_A$ ,  $\nu_B$ ,  $\nu_C$  és  $\nu_D$  a megfelelő sztöchiometriai együtthatókat adja meg. Célszerű a reakciósebességet az átalakult anyagmennyiség mértékével, azaz a mólszám idő szerinti differenciálhányadosával kifejezni. Homogén rendszereknél az átalakult anyagmennyiség nagysága attól is függ, hogy a rendszernek mekkora a térfogata. Ez a függés kiküszöbölhető, ha a reakciósebességet egységnyi térfogatra vonatkoztatjuk.

$$v = \frac{1}{\nu_i V} \cdot \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} \quad (11.1.2)$$

ahol  $V$  jelenti a reaktív rendszer térfogatát, az  $i$ -index pedig tetszőleges komponensre utal. A fenti egyenletben  $\xi$  a 10.1 fejezetben definiált reakciókoordináta.

A reakciósebesség mindig pozitív, függetlenül attól, hogy azt a reaktánsok fogyására vagy a termékek keletkezésére írjuk fel. Megjegyezzük, hogy a reakciósebességet a (11.1.2)-es egyenlet csak akkor adja meg egyértelműen, ha szigorú sztöchiometriai kapcsolat van a reaktánsok és a termékek között, valamint ha nem képződnek jelentős mennyiségben köztermékek, és párhuzamos reakciók sem játszódnak le egyidejűleg.

Könnyen belátható, hogy a következő két gyakran előforduló összetett reakciónál a (11.1.2)-es összefüggéssel megadott reakciósebesség helyett csak az egyes komponensek koncentrációváltozásának a sebessége adható meg.



A (11.1.3)-es folyamat az ún. **sorozatos (konszekutív)** reakciók általánosítása.

Mivel a  $B$  komponens  $A$ -ból keletkezik, ugyanakkor  $B$  bomlik  $C$ -t eredményezve, ennek következtében

$$-\frac{1}{\nu_A} \frac{dn_A}{dt} \neq \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt} \neq \frac{1}{\nu_C} \frac{dn_C}{dt} \quad (11.1.5)$$

Hasonló a helyzet a (11.1.4)-el jelölt ún. **párhuzamos reakcióknál** is. Az  $A$  komponensből egyszerre keletkezik  $B$  és  $C$ . Így  $A$  fogyása nem adható meg pusztán  $B$  vagy  $C$  keletkezésével:

$$-\frac{1}{\nu_A} \frac{dn_A}{dt} \neq \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt}, \quad -\frac{1}{\nu_A} \frac{dn_A}{dt} \neq \frac{1}{\nu_C} \frac{dn_C}{dt} \quad (11.1.6)$$

Más lehetőségünk is van a reakciósebesség kifejezésére, mivel az átalakult anyagmennyiséget egyaránt jellemezhetjük a reakciókoordinátával, a konverziókkal vagy állandó térfogat esetén a komponensek koncentrációjával.

A következő táblázatban foglaljuk össze a homogén reakciók sebességére vonatkozó leggyakrabban használt kifejezéseket.

**11.1. táblázat:** A reakciósebesség kifejezése különböző mennyiségekkel egy "A" jelű komponensre vonatkoztatva.  $[A]$  az A jelű komponens mólkonzentrációját jelöli,  $[A]_0$  pedig ennek  $t = 0$  időpillanatban vett kezdeti értékét. Hasonlóan jelöljük a többi komponens koncentrációját.

Az átalakulás mértékét jellemző mennyiség	Ennek jele	A reakciósebesség:
anyagmennyiség (mol)	$n_A$	$v = \frac{1}{\nu_A V} \cdot \frac{dn_A}{dt}$
koncentráció (mol/m <sup>3</sup> )	$[A] = \frac{n_A}{V}$	$v = \frac{1}{\nu_A} \cdot \frac{d[A]}{dt}$
reakciókoordináta	$\xi = \frac{n_A^0 - n_A}{\nu_A}$	$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi_A}{dt}$
konverzió fok változó térfogat esetén	$w_A = \frac{n_A^0 - n_A}{n_A^0}$	$v = \frac{n_A^0}{\nu_A V} \cdot \frac{dw_A}{dt}$
konverzió fok állandó térfogat esetén	$w_A = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0}$	$v = \frac{[A]_0}{\nu_A} \cdot \frac{dw_A}{dt}$

Az, hogy a reakciósebességnek melyik kifejezését használjuk, az kizárólag attól függ, hogy az adott esetben melyiket lehet legkönnyebben alkalmazni. A reakciósebesség különböző kifejezési módjai ugyanis egymásba átalakíthatók és egymással teljes mértékben egyenértékűek. Az alapkutatásban általában a koncentrációval kifejezett sebességet, a termelésben inkább a konverziókat használják.

A reakció időbeli lefolyásának gyorsaságát jellemzi a **felezési idő**. Ez alatt azt az időt értjük, ami alatt valamely reaktáns kezdeti koncentrációja a felére csökken.

Az eddig leírtak homogén reakciókra vonatkoznak. Heterogén rendszerekben a kémiai reakció nem a teljes térfogatban, hanem csak a határfelületen játszódik le. Ennek következtében az átalakult anyagmennyiség sem a térfogattal, hanem a fázisok érintkezési felületének  $A_s$  nagyságával arányos. Így a **heterogén reakciók** sebességét célszerű felületegységre vonatkoztatni.

$$v = \frac{1}{\nu_i A_s} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad (11.1.7)$$

A reakciósebesség ismeretében meghatározható a reakcióban résztvevő valamennyi komponens koncentrációjának időbeli változása a megfelelő sebességi differenciálegyenlet megoldásával.

$$\frac{1}{\nu_A} \int \frac{d[A]}{\nu} = \int dt \quad (11.1.8)$$

Reaktánsok esetén (amelyek fogynak) a negatív előjelet, termékeknél pedig a pozitív előjelet kell használnunk. A fenti egyenlet megoldásánál mindig figyelembe kell venni a kezdeti feltételeket, mert csak így kapunk egyértelmű megoldást. Kezdeti feltételnek tekintjük a  $t = 0$  időponthoz tartozó  $[A]_0$  kezdeti koncentrációt, így a (11.1.8)-as egyenlet bal oldalának az  $[A]_0$ -tól  $[A]$ -ig vett határozott integrálját, jobb oldalának pedig a  $t = 0$ -tól  $t$  időpontig vett integrálját képezzük. A sztöchiometriai egyenlet segítségével  $A$  mindenkori értékének ismeretében meghatározhatjuk a többi komponens koncentrációjának időbeli változását is.

Adott mértékű átalakuláshoz szükséges idő is meghatározható a sebesség ismeretében. Ha például a kémiai változás mértékét a konverziófokkal jellemezzük, akkor egy kívánt  $w_A$  konverzió fok eléréséhez szükséges időt a következő integrálegyenlet megoldása adja meg:

$$t = \frac{n_A^0}{\nu_A} \int_0^{w_A} \frac{1}{V_V} dw_A \quad (11.1.9)$$

A (11.1.6)-os és (11.1.7)-es egyenletek általános megoldása nem adható meg a következő okok miatt:

1. a reakciósebesség reakciótípusonként más és más formában függ a reaktív rendszer összetételétől, hőmérsékletétől és nyomásától.
2. a reaktív rendszer térfogata nem minden esetben állandó, hanem a reakció előrehaladásának mértékétől függően változhat.
3. a kísérleti körülményeket is figyelembe kell vennünk a megoldásoknál. Másképpen kell ugyanis eljárunk akkor, ha a kémiai reakció elszigetelt vagy zárt rendszerben adiabatikus vagy izoterm körülmények között játszódik le, vagy ha a rendszer anyagra és esetleg energiára is nyitott.
4. További nehézséget jelent (főként heterogén reakcióknál) az is, hogy bizonyos esetekben a teljes sebességi egyenletben a kémiai kinetikát leíró tag(ok) mellett figyelembe kell venni az áramlási viszonyokat, amelyek leírása lényegesen különböző.

Mindezek a hatások igen megnehezítik a reakciókinetika sebességi egyenleteinek a megoldását. Ezért a későbbiek során külön fogjuk tárgyalni a legfontosabb idealizált eseteknek megfelelő kinetikai törvényszerűségeket.

### 11.1.2 A molekularitás és rendűség

Molekuláris szinten a kémiai reakció helyhez kötött folyamat. A reakció létrejöttének helyét a reagáló partnerek egyidejű jelenléte szabja meg. Kémiai reakció csak ott játszódhat le, ahol a reaktánsok a térben találkoznak, ütköznek. Az ütközés energiája (ha elég nagy) fedezi a reakció során az atomok közti kötések felszakításának energiaigényét, ami a kémiai reakció lejátszódásának előfeltétele. Egy elemi reakció **molekularitása** azoknak a molekuláknak a száma, amelyeknek a reakció létrejötte érdekében ütközniük kell. Ez alól kivétel a **monomolekulás** reakció, amelynél egyetlen molekula alakul át, vagy bomlik fel. **Bimolekuláris** reakciókban két molekula ütközése révén jön létre az átalakulás. **Trimolekuláris** reakció csak igen ritkán következik be. A fentiekből következik, hogy a kémiai átalakulások száma arányos az ütközések számával. Ez utóbbit pedig a reaktánsok koncentrációja határozza meg. Elemi reakcióknál a reakciósebesség kapcsolatba hozható a molekularitással és a komponensek koncentrációjával.

Tekintsük a következő bimolekuláris reakciót. Az egyszerűség kedvéért tételezzük fel, hogy mindhárom komponens sztöchiometriai arányszáma egységnyi, és a kémiai reakció kezdeti ( $t = 0$ ) időpillanatában csak  $A$  és  $B$  komponens található az elegyben.



A reakciósebesség - a térfogategységben időegység alatti átalakulások száma - arányos az  $A$  és  $B$  molekulák egymással történő ütközéseinek számával. Homogén komponenseloszlás esetén,  $A$  és  $B$  egyenletesen tölti ki a teret. Annak a valószínűsége, hogy egy adott helyen  $A$  molekulát találunk, az  $A$  koncentrációjával,  $[A]$ -val arányos. Ugyanez mondható el a  $B$  molekuláról is. Ha most azt kérdezzük, hogy mi a valószínűsége annak, hogy egy adott helyen  $A$  és  $B$  jelű molekulák egyidőben fordulnak elő (ami a kémiai reakció szükséges feltétele), akkor erre a válasz a két koncentráció szorzata:  $[A][B]$ , mivel a független események valószínűségei szorozódnak. Az egységnyi térfogatra vonatkoztatott, időegység alatti átalakulások száma, a reakciósebesség tehát arányos a koncentrációk szorzatával.

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k[A][B] \quad (11.1.11)$$

ahol az összetételtől független  $k$  arányossági tényezőt **sebességi együtthatónak** nevezzük. Ez utóbbi foglalja magában az ütközések eredményességét és a hőmérséklet hatását.

A (11.1.11)-es összefüggés egy példája a reakciókinetika sebességi egyenleteinek. A következő elemi reakciónál



a sebességi egyenlet a fenti megfontolások alapján a következőképpen írható:

$$v = k[A][B]^2 \quad (11.1.13)$$

Az említett két példa azt sugallja, hogy a sebességi egyenlet és a sztöchiometriai egyenlet - a molekularitáson keresztül - mindig kapcsolatba hozható. A tapasztalatok szerint a sebességi egyenletben lévő kitevők és a sztöchiometriai együtthatók csak ritkán egyenlők

egymással. A sebességi egyenletet általában nem lehet magából a sztöchiometriai egyenletből felírni. Tekintsük a következő két reakciót:



Annak ellenére, hogy a jód, illetve a bróm reakciói a hidrogénnel hasonló sztöchiometriai egyenletek szerint játszódhatnak le, a kísérletekkel meghatározott sebességi egyenletek alapvetően különbözőek<sup>1</sup>:

$$v = -\frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{d[I_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[HI]}{dt} = k[H_2][I_2] \quad (11.1.16)$$

$$v = -\frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{d[Br_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[HBr]}{dt} = k \frac{[H_2][Br_2]^{1/2}}{m + \frac{[HBr]}{[Br_2]}} \quad (11.1.17)$$

ahol az egymástól különböző sebességi állandók mellett  $m$  egy másik konstans.

A  $HBr$  képződésére vonatkozó sebességi egyenlet a reakciókinetikában jártas szakembernek azt mutatja, hogy a reakciósebesség kialakulásában nemcsak a reagáló komponenseknek van szerepük, hanem a köztitermékeknek vagy a végtermékeknek is. Így a (11.1.15)-ös bruttó sztöchiometriai egyenlettel jellemzett reakció egyenél több elemi lépés eredménye, ezért a sztöchiometriai egyenlet és a sebességi egyenlet között nincs közvetlen kapcsolat.

A tapasztalat szerint igen sok reakció sebessége arányos a reagáló anyagok koncentrációinak valamely hatványával. Ezt a függést legáltalánosabban a **Guldberg-Waage egyenlet** fejezi ki:

$$v = k[A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma \quad (11.1.18)$$

A fenti egyenlet jobboldalán csak a reaktánsok ( $A$ ,  $B$ ,  $C$ ) mindenkori koncentrációjának szorzata áll.

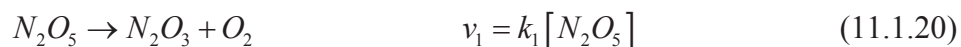
A kitevők összegét ( $\alpha + \beta + \gamma$ ) a **reakció rendjének** nevezzük. Az egyes komponensekre vonatkozó kitevőket külön-külön ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) pedig **részrendnek** hívjuk. A  $HI$  elemeiből való képződése a (11.1.4)-es egyenlet szerint tehát másodrendű reakció, ugyanakkor külön a  $H_2$ -re és külön a  $I_2$ -re vonatkoztatva a részrend 1-gyel egyenlő. A  $HBr$  képződésére vonatkozó (11.1.17)-es sebességi egyenlet nem olyan alakú, mint (11.1.18), ezért a rendűség fogalma erre a reakcióra nem használható. Megjegyezzük, hogy **csak elemi reakcióknál egyezik meg a molekularitás a rendűséggel** (lásd  $HI$  képződése).

Gyakori, hogy igen egyszerű sztöchiometriai egyenlettel megadott folyamat valójában összetett reakció. A sztöchiometriai egyenlet alapján a következő reakció bimolekulárisnak látszik:

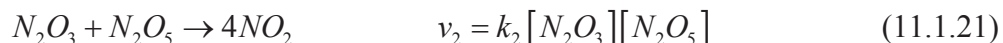


<sup>1</sup> A  $HBr$  képződésének sebességi egyenletét a 11.2.4.1 fejezetben vezetjük le.

A kinetikai mérések alapján azonban elsőrendű. Ennek oka az, hogy a (11.1.19)-es egyenlettel megadott reakció két, egymást követő lépésben játszódik le. Az első elemi részfolyamat kinetikailag elsőrendű:



A második részfolyamat pedig másodrendű:



A mérések szerint  $k_2 \gg k_1$ , azaz a második elemi reakció sokkal gyorsabban megy végbe, mint az első. Mivel a két **egymást követő reakcióból álló összetett folyamat sebességét a lassúbb első részfolyamat határozza meg**, ebből következik, hogy ez az összetett reakció kinetikusan elsőrendű.

Összetett reakcióknál a rendűség nemcsak pozitív egész szám, hanem törtszám, ill. zérus is lehet.

A reakciósebességre vonatkozó, eddig megadott összefüggésekből kiolvasható, hogy a reakciósebesség nem állandó, hanem az esetek döntő többségében az idő előrehaladtával csökken. A csökkenés mértékét a reaktánsok fogyása, valamint a részrendek határozzák meg. A reakciósebesség kezdetben a legnagyobb, majd a reagáló anyagok koncentrációjának csökkenésével monoton csökken. Ez alól kivétel jelent az 11.3.2 fejezetben tárgyalt autokatalitikus reakció.

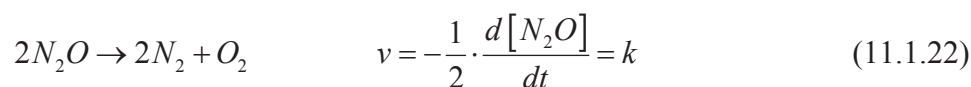
A továbbiakban a sebességi differenciálegyenletek főbb típusaival, és izoterm körülményekre vonatkozó megoldásaival foglalkozunk. Feltételezzük, hogy a homogén reaktív rendszer térfogata a kémiai reakció során nem változik.

A kémiai folyamatok molekuláris szintű megismerése a reakció mechanizmusának felderítését jelenti. **A reakció mechanizmusa alatt azon lehetséges és legvalószínűbb elemi reakciók összességét értjük, amelyek segítségével visszkapjuk a kísérletekkel meghatározott sebességi egyenleteket.**

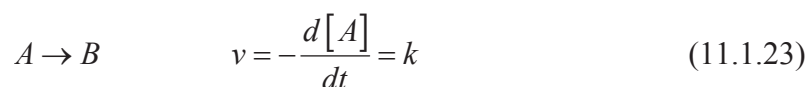


### 11.1.3 Zérusrendű reakciók kinetikája

Nulladrendű reakcióról akkor beszélünk, amikor (11.1.18) alapján a reakciósebesség nem függ a reaktánsok koncentrációjától. Ilyen homogén reakciók viszonylag kis számban fordulnak elő, de heterogén reakcióknál gyakori. Ha a reakciósebesség csak a katalizátor koncentrációjától, vagy fotokémiai reakció esetén csak a fényintenzitástól függ, akkor fordulhatnak elő. Zérus rendű reakció a nagynyomású dinitrogén-oxid bomlása arany felületen. Ennek sebességi egyenlete



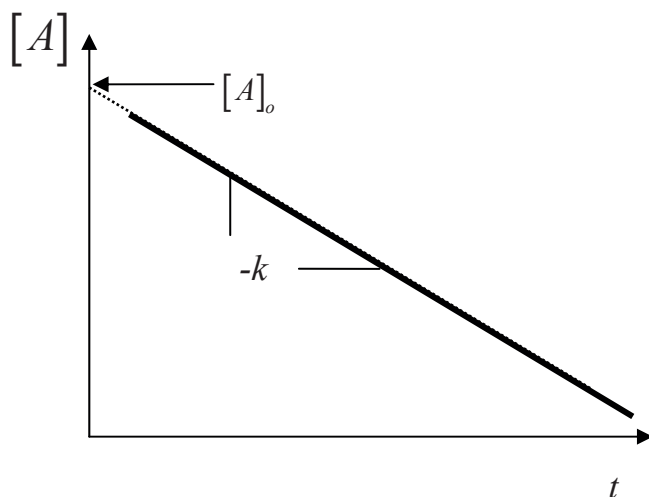
Vizsgáljuk meg az alábbi egyszerű példán a nulladrendű reakció kinetikáját.



Ha a kezdeti koncentráció  $[A]_o$ , akkor a fenti differenciálegyenlet megoldása

$$[A] - [A]_o = -kt \quad (11.1.24)$$

A sebességi együtthatót az  $[A]-t$  függés meredekségéből határozhatjuk meg, ahogy azt a 11.1.1 ábra mutatja.



**11.1.1 ábra:** Zérusrendű reakció kinetikai egyenletének linearizált alakja

A nulladrendű reakció felezési ideje a kezdeti koncentrációtól függ,

$$t_{1/2} = \frac{[A]_o}{2k} \quad (11.1.25)$$

ezért az ismételt koncentráció felezések ideje egyre rövidebb. A (11.1.25)-ös összefüggés alapján mondhatjuk, hogy a második felezési idő az első felezési időnek a fele.

#### 11.1.4 Elsőrendű kémiai reakciók kinetikája

Matematikai szempontból a legegyszerűbb kinetikai egyenlet az elsőrendű folyamat egyenlete, mert ebben az időn kívül csak egyetlen változó (koncentráció) van. Elsőrendű kinetika szerint megy végbe például a nitrogén-tetroxid gáz bomlása.



Ezen kívül a radioaktív izotópok bomlása, valamint az intramolekuláris átrendeledések egy része tartozik ide. Az elsőrendű kinetika általánosított egyenlete a következő:



azaz az  $A$  komponensből a  $T_e$  jelű termék (vagy termékek) képződik. A sebességi egyenlet:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[T_e]}{dt} = k[A] \quad (11.1.28)$$

A fenti egyenletből látszik, hogy két lehetőségünk van. Meghatározhatjuk  $A$  fogyását vagy  $T_e$  képződésének a kinetikáját. Vizsgáljuk meg először  $A$  jelű komponens fogyását. Tegyük fel, hogy a  $t = 0$  kezdeti időpontban az  $A$  jelű anyag koncentrációja  $[A_o]$ . A (11.1.28)-as differenciálegyenletet integrálással oldhatjuk meg:

$$\int_{[A_o]}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt \quad (11.1.29)$$

A megoldás:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_o} = -kt \quad (11.1.30)$$

illetve a logaritmus eltüntetése után

$$[A] = [A]_o \cdot e^{-kt} \quad (11.1.31)$$

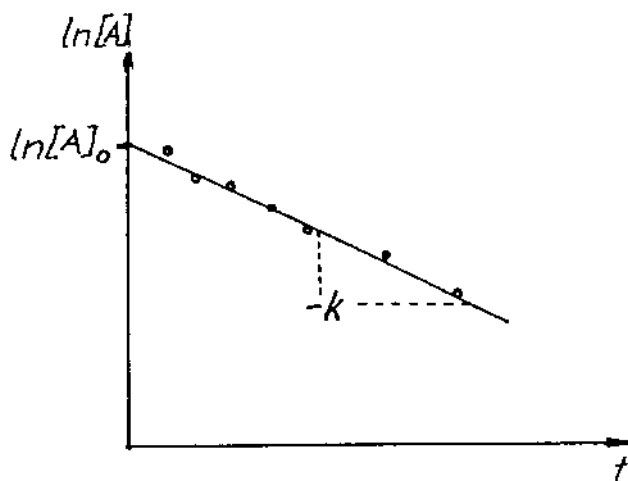
Elsőrendű reakciónál a koncentráció az idő függvényében exponenciálisan, a koncentráció logaritmus pedig lineárisan csökken. Megadhatjuk a termék keletkezésének időfüggését is. Ha a  $t = 0$  időpontban nem volt termék jelen, azaz  $[T_{e,o}] = 0$  akkor a sztöchiometriai egyenletből következik, hogy

$$[T_e] = [A]_o - [A] \quad (11.1.32)$$

(11.1.30)-as és (11.1.31)-es egyenletek egybevetése alapján a termék képződésének kinetikájára azt írhatjuk, hogy

$$[T_e] = [A]_o (1 - e^{-kt}) \quad (11.1.33)$$

A (11.1.31)-es egyenlet segítségével eldönthetjük, hogy egy adott reakció elsőrendű-e. Ez a legegyszerűbben grafikus úton végezhető el úgy, hogy ábrázoljuk  $\ln[A]$ -t az idő függvényében és megállapítjuk, hogy a mérési pontok egyenesre esnek-e. Egyenes esetén a reakció elsőrendű, a meredekségből pedig meghatározható a sebességi állandó numerikus értéke.



**11.1.2 ábra:** Elsőrendű reakcióra vonatkozó koncentráció-idő függvény linearizált alakja

Vegyük észre azt, hogy elsőrendű reakció esetén a sebességi állandó meghatározásához nincs szükség a reakció tényleges kezdeti körülményeinek (kezdeti koncentráció, kezdeti idő) ismeretére. Ha a kémiai folyamat elindítása után kivett első minta időpontját és koncentrációját önkényesen nulla időnek és  $[A]_0$ -nak vesszük, akkor is helyes eredményt kapunk a sebességi állandóra vonatkozóan.

A reakciókinetikában gyakran használják a **felezési idő** fogalmát. Ez alatt azt az időtartamot értjük, amely alatt a reaktáns koncentrációja az eredeti érték felére csökken. Jelöljük a felezési időt  $t_{1/2}$ -del. A definíció szerint  $t = t_{1/2}$ , ha  $[A] = [A]_0 / 2$ . A (11.1.30)-as egyenlet alapján rögtön adódik, hogy

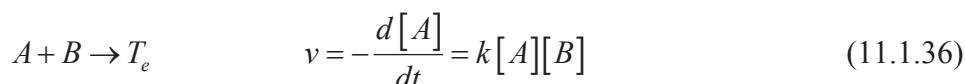
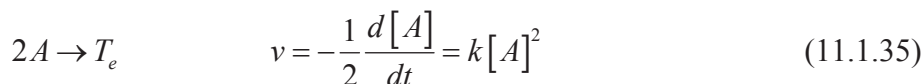
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (11.1.34)$$

Az elsőrendű reakció esetén a felezési idő független a reaktáns koncentrációjától, az ismételt feleződések ugyanannyi ideig tartanak, mint az első feleződés. Ezt szemléletesen mutatja a 11.1.4. ábra.

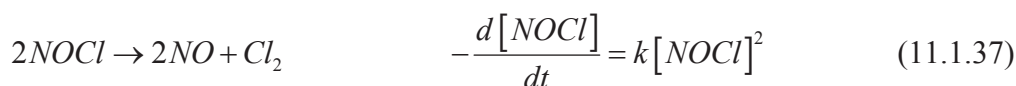
### 11.1.5 Másodrendű reakciók kinetikája

Tipikus másodrendű reakció a hidrogén-jodid keletkezése hidrogénből és jódból, az észterek hidrolízise, a nukleofil szubsztitúció, alkének bróm addíciója, de másodrendű kémiai reakció a DNS kettős spiráljának renaturálódása<sup>1</sup> is a két különálló DNS molekulából.

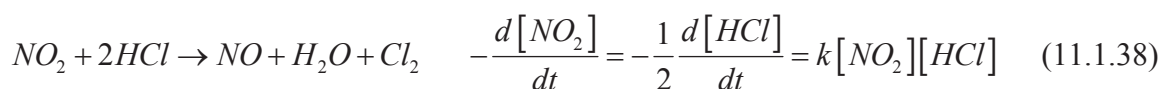
A másodrendű reakcióknak az alábbi két esete fordulhat elő:



Az első esetre példa az alábbi bomlási reakció:



A másodrendű reakciók másik típusához az alábbi reakció tartozik:



A továbbiakban foglalkozunk először a matematikai leírás szerint egyszerűbb (11.1.35)-ös esettel. Az integrálás után - feltéve, hogy a kezdeti időnél ( $t = 0$ ) az  $A$  jelű komponens koncentrációja  $[A]_o$ , akkor eredményül a kapjuk, hogy

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} = 2kt \quad (11.1.39)$$

Ebből megkaphatjuk a koncentráció időtől való függését:

$$[A] = \frac{[A]_o}{1 + 2kt[A]_o} \quad (11.1.40)$$

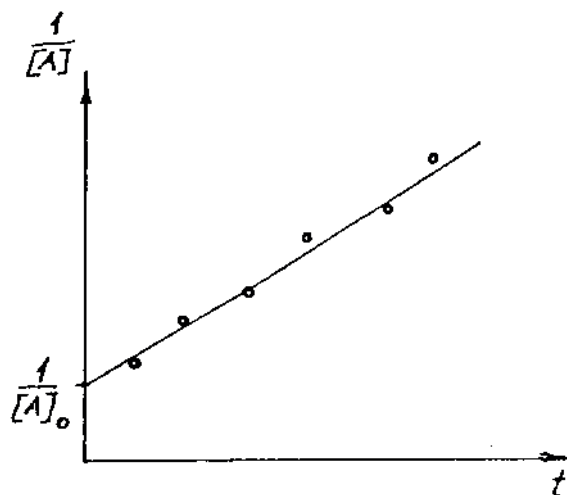
A (11.1.39)-es egyenlet alapján azt mondhatjuk, hogy a bomlási reakció akkor tekinthető másodrendűnek, ha az  $A$  komponens koncentrációjának reciprokát ábrázolva az idő függvényében, egyenest kapunk. Az egyenes meredekségéből meghatározható a sebességi állandó értéke, ahogy azt a 11.1.3 ábra mutatja.

A felezési időt is meghatározhatjuk az előző fejezetben megadott módon. Erre azt kapjuk, hogy

$$t_{1/2} = \frac{1}{2k[A]_o} \quad (11.1.41)$$

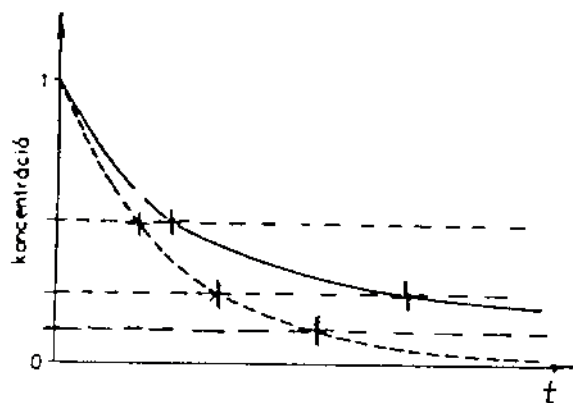
<sup>1</sup> A renaturálódás a denaturáció fordítottja.

**Másodrendű bomlásnál a felezési idő függ a reaktáns kezdeti koncentrációjától** (v.ö. az elsőrendű reakció (11.1.34)-es felezési idejével!). Ennek következtében a koncentrációk ismételt feleződéséhez egyre hosszabb és hosszabb idő szükséges. Pl. a 11.1.35 reakció esetén kétszer annyi ideig kell várni a koncentráció második feleződésére, mint az elsőre:  $t_{1/2}^{(2)} = 2t_{1/2}^{(1)}$ .



**11.1.3 ábra:** Másodrendű bomlások kinetikájának linearizált ábrázolása

Érdekes összevetni az első és a másodrendű bomlások kinetikáját. Vajon melyik esetben nagyobb a reakciósebesség? Ezt az összehasonlítást akkor tudjuk megtenni, ha a kezdeti sebességek azonosak.



**11.1.4 ábra:** Első- (---) és másodrendű (-) bomlások kinetikájának jelleggörbéje  
A vízszintes szaggatott vonalak a koncentráció első, második és a harmadik feleződését mutatják.

A 11.1.4-es ábra mutatja az  $A$  komponens koncentrációjának változását az idő függvényében elsőrendű (---) és másodrendű (-) reakciók esetén, azonos kezdeti sebességek mellett. Látható, hogy a koncentrációváltozás üteme az elsőrendű reakciónál nagyobb, így a

reakciósebesség is. Ugyanannyi idő alatt az elsőrendű reakció esetén nagyobb a konverzió, és ez a különbség az idő előrehaladtával növekszik.

A (11.1.36)-os egyenlettel megadott  $A + B \rightarrow T$  típusú másodrendű reakció differenciál-egyenletének megoldása nem olyan egyszerű, mint az előzőeké. Mielőtt erre rátérnénk, vizsgáljuk meg a problémát a következő egyszerűsítő feltételek mellett. Válasszuk meg a két komponens kezdeti koncentrációját úgy, hogy azok egyezzenek meg:  $[A]_o = [B]_o$ . Ha nincs különbség a sztöchiometriai arányszámokban, akkor  $A$  és  $B$  fogyása azonos ütemű, és így  $B$  helyébe  $A$ -t írva (11.1.36)-ból (11.1.35)-höz hasonló egyenletet kapunk. (Az egyetlen különbség a most hiányzó 2-es faktorból adódik.)

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} = kt \quad (11.1.42)$$

Egy másik egyszerűsítési lehetőség abból adódik, ha az egyik reaktánst a másikhoz képest nagy feleslegben alkalmazzuk:  $[A]_o \ll [B]_o$ . A  $B$  komponens nagy kezdeti feleslege esetén ennek koncentrációja gyakorlatilag állandó marad a kémiai folyamat során. Így a sebességi egyenletet az alábbi formában írhatjuk:

$$v = k[A][B]_o \quad \text{vagy} \quad v = k^* \cdot [A] \quad \text{ahol} \quad k^* = k \cdot [B]_o \quad (11.1.43)$$

ahol  $k^*$  kémiai reakció lárszólagos sebességi együtthatója.

Vegyük észre azt, hogy a kezdeti koncentrációk alkalmas megválasztásával az eredetileg másodrendű reakciót elsőrendűvé tettük. Ezt a módszert igen gyakran használják a reakciórend megváltoztatására.

Térjünk most vissza a (11.1.36)-os egyenlethez. Ahhoz, hogy ezt integrálni tudjuk, ki kell fejeznünk a  $B$  komponens koncentrációját az  $A$  segítségével. Ha a sztöchiometriai együtthatók megegyeznek, akkor mindkét komponensek fogyása megegyezik, tehát

$$[A]_o - [A] = [B]_o - [B] \quad (11.1.44)$$

Ebből fejezzük ki  $[B]$ -t, majd helyettesítsük be a (11.1.36)-os egyenletbe,

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \cdot ([B]_o - [A]_o + [A]) \quad (11.1.45)$$

Ezt átrendezve kapjuk, hogy

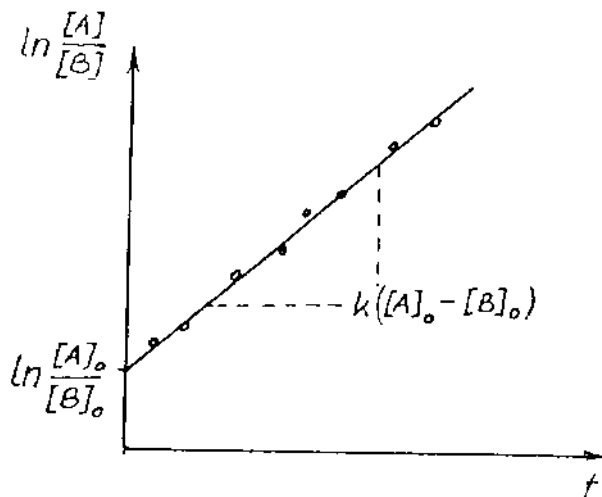
$$\int_{[A]_o}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]([B]_o - [A]_o + [A])} = -\int_0^t k dt \quad (11.1.46)$$

Az integrálás eredménye a következő:

$$\frac{1}{[A]_o - [B]_o} \ln \frac{[A][B]_o}{[A]_o[B]} = kt \quad (11.1.47)$$

Látható, hogy  $[A]_o = [B]_o$  esetén a fenti egyenlet értelmét veszti. Ebben az esetben a (11.1.42)-es összefüggést kell használnunk.

Ahhoz, hogy egy kémiai reakcióról eldöntsük, hogy a (11.1.32)-vel megadott másodrendű kinetika szerint játszódik-e le, célszerű a (11.1.48)-as egyenlet alapján az  $\ln([A]/[B])$  mennyiséget az idő függvényében ábrázolni, ahogy azt a 11.1.5 ábra mutatja.



11.1.5 ábra: Másodrendű reakció kinetikai egyenletének linearizált formája

Ha a kísérleti pontok egy egyenesre esnek, akkor valóban másodrendű kinetikával van dolgunk. Az illesztett egyenes iránytangenséből a sebességi együttható értéke meghatározható.

Másodrendű reakciónál - attól függően, hogy melyik komponensre vonatkoztatjuk - kétféle felezési időt definiálhatunk. Az  $[A] = [A]_o / 2$  feltétel esetén megkapjuk a felezési időt.

$$t_{1/2}^A = \frac{1}{k([A]_o - [B]_o)} \ln \frac{[B]_o}{2[B]_o - [A]_o} \quad (11.1.48)$$

$[B] = [B]_o / 2$  feltétel esetén pedig

$$t_{1/2}^B = \frac{1}{k([A]_o - [B]_o)} \ln \frac{2[A]_o - [B]_o}{[A]_o} \quad (11.1.49)$$

Megjegyezzük, hogy az  $[A] = [A]_o / 2$  feltétel csak akkor jelenti automatikusan a  $[B] = [B]_o / 2$  teljesülését, ha a kiinduláskor az elegyben a két komponens kezdeti koncentrációja megegyezik, azaz  $[A]_o = [B]_o$ . Ekkor viszont a fenti egyenletek nem alkalmazhatók.

## 11.2 Összetett reakciók kinetikája

A legtöbb kémiai reakcióban a végtermékek nem egyetlen lépésben képződnek, hanem a reakció több lépésen keresztül folyik le. Igen gyakori, hogy olyan köztitermékek is keletkeznek, amelyek nem jelennek meg a reakció sztöchiometriai egyenletében. A továbbiakban az összetett kémiai reakciókat több egyszerű (elemi) reakció kombinációjának fogjuk fel, és a reaktív rendszer kinetikai viselkedését ezen elemi folyamatok egymást követő, vagy egymás mellett lejátszódó eseményeinek tekintjük. A fentiekből következik, hogy az összetett reakciók sebességi egyenlete mindig több tagból áll. Vizsgáljuk a megfordítható és a párhuzamos reakciók, valamint a sorozatos reakciók kinetikáját. Külön fejezetet szánunk a láncreakcióknak, ezen belül pedig a polimerizációs reakciók kinetikájának.

Továbbra is az izoterm körülmények között lejátszódó reakciók kinetikáját vizsgáljuk. A leggyakrabban előforduló eseteket mutatjuk be a teljesség igénye nélkül.



### 11.2.1 Egyensúlyra vezető kémiai reakciók

Megfordítható kémiai reakcióknál két ellentétes irányú átalakulás zajlik egy időben annak ellenére, hogy a bruttó folyamat egyetlen sztöchiometriaival egyenlettel jellemezhető. A legegyszerűbb egyensúlyra vezető kémiai reakció a izomerizáció, pl. A cisz – transz izomerizáció, az  $\alpha$  - és  $\beta$  -glükóz mutarotációja vagy a hidroxivajsav átalakulása butirolaktonná.

Tekintsük az ilyen reakciók legegyszerűbb példájaként a következő elsőrendű egyensúlyra vezető reakciót.



A két nyíl most azt jelenti, hogy az  $A \rightarrow B$  és a  $B \rightarrow A$  átalakulás egyidejűleg játszódik le  $k_1$  (a felső nyíl irányába mutató) és  $k_2$  (az alsó nyíl irányába mutató) sebességi együtthatókkal. Ennek megfelelően a sebességi egyenlet a következő:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad (11.2.2)$$

Bizonyos idő után beáll a kémiai egyensúly, amely az  $[A]_e$  és a  $[B]_e$  egyensúlyi koncentrációkkal jellemezhető. Mivel egyensúlyban  $v = 0$ , ebből következik, hogy

$$k_1[A]_e = k_2[B]_e \quad (11.2.3)$$

Könnyen belátható, hogy az egyensúlyi koncentrációk hányadosa - az egyensúlyi állandó - a sebességi együtthatók hányadosával egyezik meg.

$$K = \frac{[B]_e}{[A]_e} = \frac{k_1}{k_2} \quad (11.2.4)$$

A fenti összefüggés jelentősége abban áll, hogy az egyensúlyi koncentrációk mérésével meghatározhatjuk a sebességi állandók hányadosát.

A (11.2.2)-es sebességi egyenlet megoldása érdekében fejezzük ki a  $B$  komponens koncentrációját  $A$  koncentrációjának segítségével. Ezzel a változók számát csökkentjük. Mivel a sztöchiometriaival együtthatók értéke 1, ezért minden időpillanatban teljesül az alábbi összefüggés:

$$[B] = [A]_o - [A] \quad (11.2.5)$$

Így az egyensúlyi koncentrációkra is írhatjuk, hogy

$$[B]_e = [A]_o - [A]_e \quad (11.2.6)$$

A (11.2.4)-es és a fenti egyenletek összevonásával az egyensúlyi összetételekre kapjuk, hogy

$$[A]_e = \frac{k_2}{k_1 + k_2} [A]_o \quad (11.2.7)$$

$$[B]_e = \frac{k_1}{k_1 + k_2} [A]_o \quad (11.2.8)$$

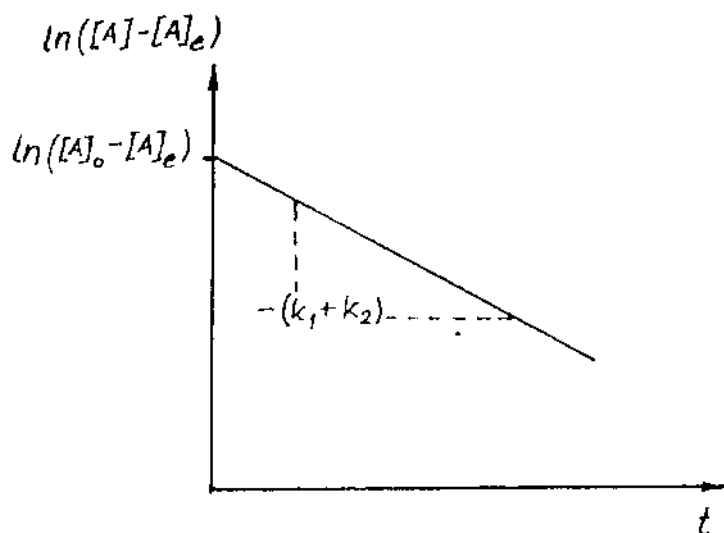
Ezek figyelembevételével a (11.2.2)-es sebességi egyenlet a következő alakban írható:

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2)([A] - [A]_e) \quad (11.2.9)$$

Ennek a differenciálegyenletnek a megoldása az alábbi eredményt adja:

$$\ln \frac{[A] - [A]_e}{[A]_o - [A]_e} = -(k_1 + k_2)t \quad (11.2.10)$$

Vegyük észre, hogy ez az egyenlet az elsőrendű reakciók (11.1.26)-os kinetikai egyenletéhez hasonlít. Ha  $\ln([A] - [A]_e)$  mennyiséget az idő függvényében ábrázoljuk, akkor olyan egyenest kapunk, amelynek iránytangense az oda- és vissza-irányú reakciók sebességi állandóinak negatív előjellel vett összege, ahogy azt a 11.2.1. ábra mutatja. A kinetikai viselkedésből tehát meghatározható  $k_1$  és  $k_2$  összege, az egyensúlyi elegy összetételéből pedig  $k_1$  és  $k_2$  hányadosa. Így mindkét sebességi állandó értékét kiszámíthatjuk.



**11.2.1 ábra:** Megfordítható reakciók kinetikai egyenletének linearizált alakja

A (11.2.10)-es egyenlet átrendezésével kifejezhetjük a komponensek koncentrációjának időbeli változását:

$$[A] = \frac{k_2 [A]_o}{k_1 + k_2} \cdot \left[ 1 + \frac{k_1}{k_2} \cdot e^{-(k_1 + k_2)t} \right] \quad (11.2.11)$$

A (11.2.5)-ös összefüggés alapján megadhatjuk a termék koncentrációjának időbeli változását is:

$$[B] = \frac{k_1 [A]_o}{k_1 + k_2} \cdot \left[ 1 - e^{-(k_1 + k_2)t} \right] \quad (11.2.12)$$

A fenti két összefüggés a  $t \rightarrow \infty$  határesetben visszaadja a (11.2.7)-es és (11.2.8)-as egyensúlyi koncentrációkat.

A (11.2.10)-es összefüggés segítségével meghatározhatjuk az egyensúlyi koncentrációtól való eltérés  $([A] - [A]_e)$  felezési idejét.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_2} = \frac{0,693}{k_1 + k_2} \quad (11.2.13)$$

Ennél a reakciótípusnál ez az idő nem függ a kiindulási koncentrációktól, az ismételt felezések ideje sem változik.

### 11.2.2 Párhuzamos reakciók

Kémiai reakciók nemcsak az előző fejezetben tárgyalt egymást követő lépésekben, hanem párhuzamosan, egymással versengve is végbemehetnek. Gondoljunk például arra, hogy a toluol nitrálásakor orto-, meta- és para helyzetű nitro-toluol képződik. Vizsgáljuk meg a párhuzamos kémiai reakciók alábbi leegyszerűsített kinetikai modelljét. Keletkezzen az  $A$  jelű komponensből  $B$  és  $C$  jelű termék  $k_1$  és  $k_2$  sebességi együtthatókkal az alábbi séma szerint.



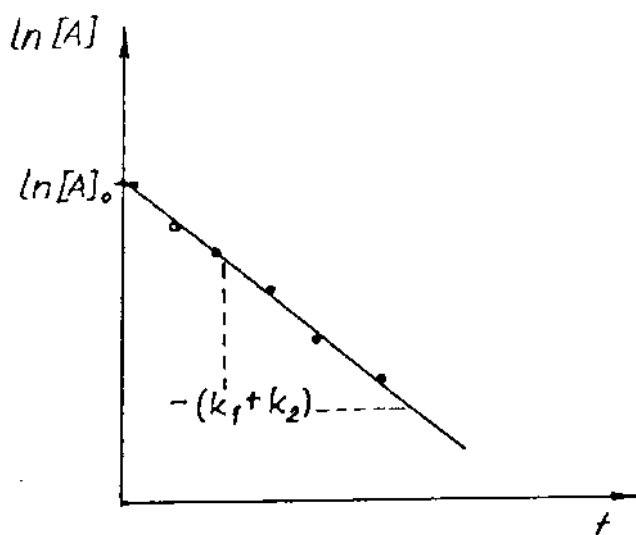
A sebességi egyenlet ebben az esetben a következőképpen írható fel:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A] = (k_1 + k_2)[A] \quad (11.2.15)$$

Ez az egyenlet formailag hasonló a (11.1.31)-es elsőrendű kinetikai egyenlethez azzal a különbséggel, hogy az abban szereplő sebességi állandó helyett most a két sebességi állandó összege van. A sebességi egyenlet integrálása után kapjuk, hogy

$$[A] = [A_0] e^{-(k_1 + k_2)t} \quad (11.2.16)$$

A két sebességi állandó összegét meghatározhatjuk, ha  $\ln A$ -t ábrázoljuk az idő függvényében. Ekkor olyan egyenest kapunk, amelynek meredeksége megadja a két párhuzamos folyamat sebességi állandójának negatív összegét ahogy azt a 11.2.2 ábra is mutatja.



**11.2.2 ábra:** Párhuzamos reakciók kinetikai egyenletének linearizált alakja

Vizsgáljuk meg azt, hogy a  $B$  és  $C$  komponensek aránya mitől függ. Ezek keletkezésére is felírhatjuk a sebességi egyenleteket:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] \quad (11.2.17)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A] \quad (11.2.18)$$

A fenti két egyenlet összehasonlításával kapjuk, hogy mindkét komponens koncentrációváltozásának nagysága a sebességi együtthatók hányadosától függ.

$$\frac{\frac{d[B]}{dt}}{\frac{d[C]}{dt}} = \frac{d[B]}{d[C]} = \frac{k_1}{k_2} \quad (11.2.19)$$

Ezt integrálva kapjuk, hogy tetszőleges időponban fenáll az alábbi összefüggés:

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2} \quad (11.2.20)$$

A két komponensek aránya független a reakció időtartamától és azonos rendűség esetén, a rendűségétől is. Elegendő tehát valamilyen időpillanatban meghatározni  $B$  és  $C$  koncentrációját ahhoz, hogy  $k_1$  és  $k_2$  arányát meghatározzuk.

A (11.2.17)-es és (11.2.18)-as sebességi egyenletek megoldásával megkaphatjuk  $B$  és  $C$  termékek képződésének a kinetikáját. A megoldáshoz ki kell fejeznünk  $A$ -t  $B$ -vel, ill.  $C$ -vel. Vegyük figyelembe, hogy a (11.2.14)-es sztöchiometriai egyenlet miatt minden időben érvényes a következő összefüggés:

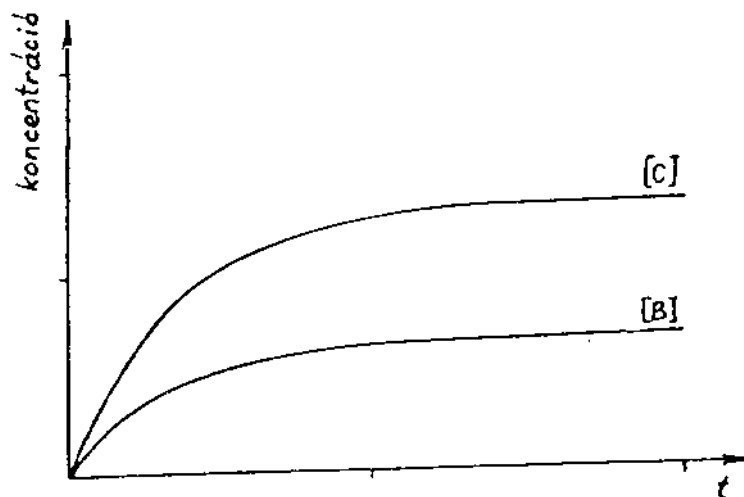
$$[A_o] = [A] + [B] + [C] \quad (11.2.21)$$

A fenti, valamint a (11.2.17)-es és (11.2.18)-as egyenletek felhasználásával megkapjuk a keresett időfüggéseket:

$$[B] = \frac{k_1}{k_1 + k_2} [A_o] (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}) \quad (11.2.22)$$

$$[C] = \frac{k_2}{k_1 + k_2} [A_o] (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}) \quad (11.2.23)$$

Ezen komponensek koncentrációjának időbeli változását a 11.2.3 ábra mutatja



**11.2.3 ábra:** Az egymás mellett keletkező komponensek koncentrációjának időfüggése  $k_2 = 2k_1$  esetén

Az is kiolvasható a (11.2.22)-es és (11.2.23)-as egyenletekből, hogy a  $B$  és  $C$  komponens koncentrációja az idő előrehaladtával aszimptotikusan tart a  $[B]_\infty$  és  $[C]_\infty$  értékekhez. Ezeket a határértékeket meghatározhatjuk a (11.2.22)-es és (11.2.23)-as egyenletekből:

$$\text{Ha } t \rightarrow \infty, \text{ akkor } [B] \rightarrow [B]_\infty = \frac{k_1}{k_1 + k_2} [A_o] \quad (11.2.24)$$

Hasonló módon írható a másik termékre is, hogy

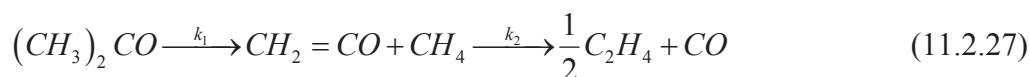
$$\text{Ha } t \rightarrow \infty, \text{ akkor } [C] \rightarrow [C]_\infty = \frac{k_2}{k_1 + k_2} [A_o] \quad (11.2.25)$$

### 11.2.3 Sorozatos (konszekutív) reakciók

Igen gyakori eset, hogy a reaktánsok köztitermék(ke)ken keresztül alakulnak át a reakció végső termékeivé. Ilyen összetett reakció például a szénsav disszociációja,



vagy a propanon (aceton) termikus bomlása:



A legegyszerűbb sorozatos reakció két egymás után következő elsőrendű reakcióból áll:



Az  $A$  vegyületből a  $B$  köztitermék megjelenésével a  $C$  végtermék keletkezik. A bruttó sztöchiometriai egyenlet:  $A \rightarrow C$ .

A három reakciópartner koncentrációváltozásának sebességére az alábbi differenciálegyenleteket írhatjuk fel:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \quad (11.2.29)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad (11.2.30)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \quad (11.2.31)$$

A folyamat első lépése elsőrendű reakció, így az  $A$ -jelű anyag koncentrációja monoton csökkenést mutat. Az elsőrendű reakciók kinetikája alapján (lásd 11.1.31-es összefüggést):

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-k_1 t} \quad (11.2.32)$$

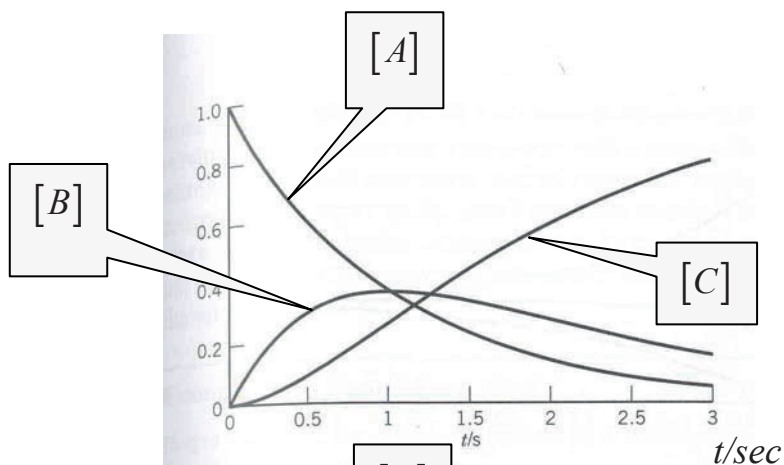
A  $B$ -jelű köztitermék koncentrációjának időbeli változása az első és a második részfolyamat sebességének a viszonyától függ. Ha a  $B \rightarrow C$  reakció sokkal lassúbb, mint az  $A \rightarrow B$ , akkor a  $B$  komponens a reakció során felhalmozódik. Ellenkező esetben a köztitermék koncentrációja a reakció teljes lefolyása alatt elhanyagolhatóan kicsi. A  $C$ -jelű végtermék koncentrációja monoton növekszik.

Határozzuk meg  $B$  és  $C$  komponensek koncentrációjának időfüggését. Helyettesítsük be a (11.2.32)-es egyenletet a (11.2.30)-as differenciálegyenletbe. Ekkor

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_0 \cdot e^{-k_1 t} - k_2[B] \quad (11.2.33)$$

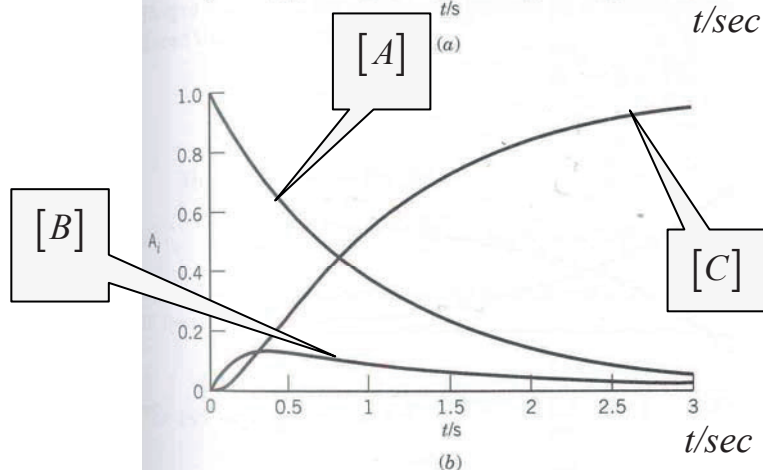
$$k_1 = 1 \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = 1 \text{ s}^{-1}$$



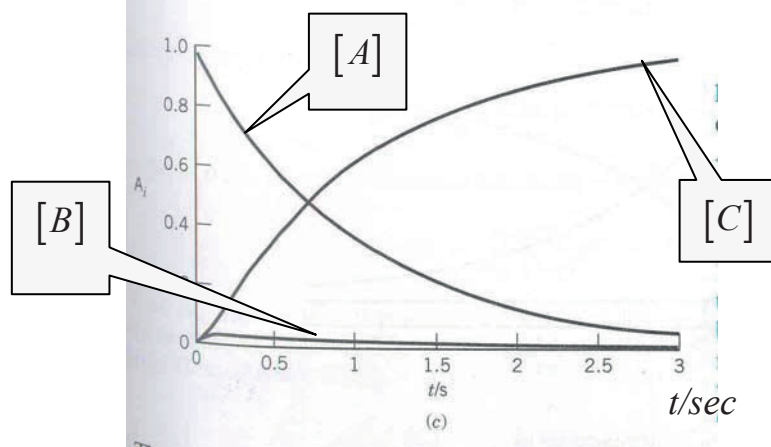
$$k_1 = 1 \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = 5 \text{ s}^{-1}$$



$$k_1 = 1 \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = 25 \text{ s}^{-1}$$



**11.2.4 ábra:** A kiindulási anyag  $[A]$ , a közti termék  $[B]$  és a végtermék  $[C]$  koncentrációjának függése az időtől a (11.2.32)-es, a (11.2.34)-es és (11.2.36)-os egyenletek alapján. A sebességi együtthatók értéke az ábrán látható.

Annak feltételezésével, hogy kezdetben a  $B$ -jelű anyag nem volt jelen ( $[B]_0 = 0$ ), az (11.2.33)-as egyenlet megoldása után kapjuk, hogy



$$[B] = \frac{k_1 [A]_o}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (11.2.34)$$

A végtermék koncentrációját a következő, bármely időpillanatban érvényes összefüggés felhasználásával fejezhetjük ki:

$$[A]_o = [A] + [B] + [C] \quad (11.2.35)$$

Ebből, valamint a (11.2.32)-es és a (11.2.34)-es egyenletből következik, a C-jelű komponens koncentrációjának időbeli változása:

$$[C] = [A]_o \cdot \left( 1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right) \quad (11.2.36)$$

A 11.2.4.ábrán mutatjuk be a három komponens koncentrációjának időbeli változását a sebességi együtthatók különböző értékeinél. Az ábrán látható, hogy a közttermék koncentrációja az idő függvényében maximumot mutat. Az ehhez tartozó  $[B]_{\max}$  koncentrációt és  $t_{\max}$  időt a (11.2.34)-es egyenlettel megadott  $[B] = f(t)$  függvény maximumának megkeresésével kaphatjuk meg.

$$\left. \frac{d[B]}{dt} \right|_{t_{\max}} = 0 \quad \left. \frac{d^2[B]}{dt^2} \right|_{t_{\max}} < 0 \quad (11.2.37)$$

A deriválás elvégzése után az alábbi összefüggéshez jutunk:

$$\left. \frac{d[B]}{dt} \right|_{t_{\max}} = \frac{[A]_o k_1}{k_2 - k_1} \cdot (k_2 e^{-k_2 t_{\max}} - k_1 e^{-k_1 t_{\max}}) = 0 \quad (11.2.38)$$

Ebből kifejezhető a maximumhoz tartozó  $t_{\max}$  idő és a  $[B]_{\max}$  maximális koncentráció értéke:

$$t_{\max} = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{k_1 - k_2} \quad (11.2.39)$$

$$[B]_{\max} = [A]_o \cdot \left( \frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}} \quad (11.2.40)$$

A maximális közttermék koncentráció eléréséhez szükséges idő nagysága nagymértékben  $k_1$  és  $k_2$  viszonyától függ:  $t_{\max}$  annál kisebb, minél nagyobb a  $k_1 / k_2$  arány. Ha a közttermék kinyerése a cél, akkor célszerű a reakciót a  $t = t_{\max}$  időpontban leállítani. A 11.2.4. ábrán megfigyelhető, hogy a  $[B]$ -  $t$  görbe - a maximum után - annál meredekebben csökken, minél nagyobb a  $k_1 / k_2$  arány.

Az ábrán az is látható, hogy a reakció kezdetekor a  $C$  végtermék képződési sebessége kicsi, de a reakció előrehaladtával fokozatosan növekszik, majd újra csökken. Ez a viselkedés abban nyilvánul meg, hogy a  $[C] = f(t)$  függvénynek inflexiója van. Az inflexió pontot a  $t_{\max}$  időpontban érjük el.

A  $k_1$  és  $k_2$  sebességi együtthatók meghatározása viszonylag egyszerű, ha az  $A$  és  $B$  anyag koncentrációja az idő függvényében követhető. Az  $A$ -jelű anyag koncentrációjának csökkenéséből  $k_1$  közvetlenül adódik. A  $B$ -jelű anyag maximum helyzetéből pedig a (11.2.39)-es egyenlet felhasználásával megkaphatjuk meg  $k_2 / k_1$  hányadost.

Sorozatos reakciók kinetikájának leírásánál gyakran alkalmazott egyszerűsítő módszer a **stacionárius** vagy **steady-state** közelítés<sup>2</sup>. Ha teljesül a  $k_2 \gg k_1$  feltétel, akkor leszámítva egy kezdeti inkubációs időt, a  $B$  jelű köztitermék koncentrációja gyakorlatilag nem változik a reakció előrehaladása során. Ezt mutatja a 11.2.4 ábra a  $k_2 = 25k_1$  esetben. Ez azt jelenti, hogy a reakcióláncban csaknem ugyanannyi  $B$ -jelű komponens keletkezik, mint amennyi elbomlik. Ennek következtében a  $B$  komponens koncentrációja közel állandó. Ennek matematikai feltétele a (11.2.33)-as sebességi egyenlet alapján:

$$\left. \frac{d[B]}{dt} \right|_{st} = k_1 [A]_o \cdot e^{-k_1 t} - k_2 [B]_{st} \approx 0 \quad (11.2.41)$$

ahol az  $st$  index a steady state állapotra utal.

A fenti egyenletből kifejezhetjük a  $B$  komponens  $[B]_{st}$  **steady state koncentrációját**:

$$[B]_{st} = \frac{k_1}{k_2} [A]_o \cdot e^{-k_1 t} = \frac{k_1}{k_2} [A]_{st} \quad (11.2.42)$$

A  $C$  komponens  $[C]_{st}$  stacionárius koncentrációját is meghatározhatjuk abból kiindulva, hogy a reakció minden időpillanatában érvényes a (11.2.35)-ös összefüggés. Ebből kapjuk, hogy

$$[C]_{st} = [A]_o - [A]_{st} - [B]_{st} \quad (11.2.43)$$

A stacionárius koncentrációk behelyettesítésével az eredmény:

$$[C]_{st} = [A]_o \left[ 1 - \left( 1 + \frac{k_1}{k_2} \right) \cdot e^{-k_1 t} \right] \quad (11.2.44)$$

Előfordulhat az is, hogy a sorozatos reakció nem két, hanem igen sok lépésből áll. Ilyenek a radioaktív bomlási sorok vagy a polimerizációs reakció. A sorozatreakciók e speciális típusát **láncreakciónak** nevezzük. Ezekkel a következő fejezetben foglalkozunk.

<sup>2</sup> A steady state magyar jelentése: állandósult állapotú. A magyar szakirodalomban inkább kvázistacionáriusnak mondják. Ezt a közelítést elsőként Sanderson Haldane és Georg Edward Briggs angol kémikusok alkalmazták 1925-ben.

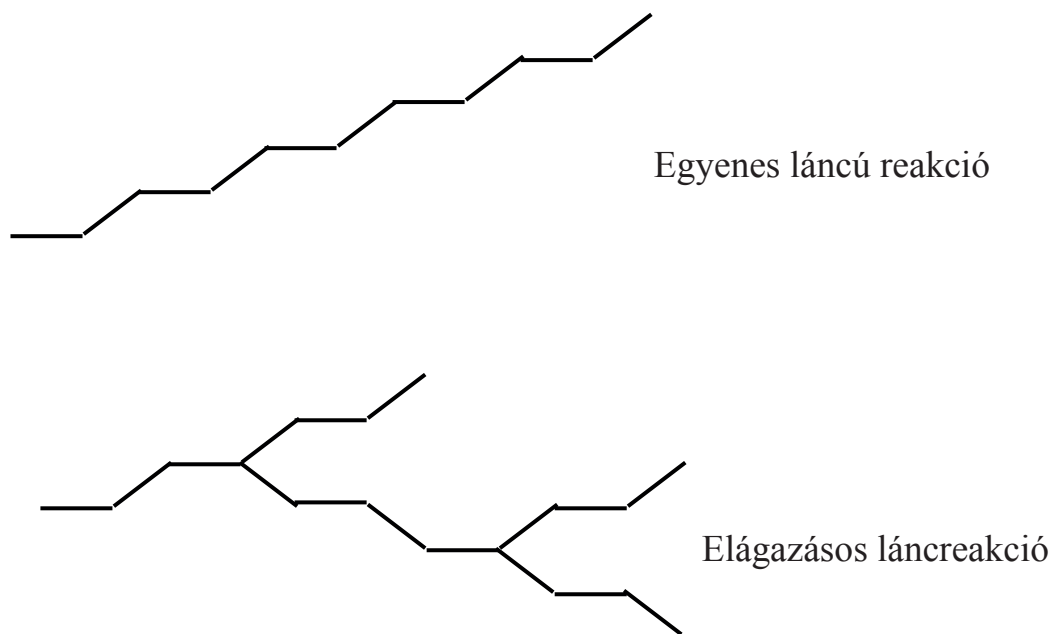
### 11.2.4 Láncreakciók kinetikája

Láncreakciók<sup>1</sup> olyan összetett reakciók, amelyekben valamilyen gerjesztés (termikus, elektromos, fotokémiai stb.) hatására rövid élettartamú rendkívül reakcióképes közti termékek keletkeznek. Ezt a folyamatot **iniciálás**nak nevezzük. Ennek során aktív centrumok (atomok vagy igen gyakran gyökök) keletkeznek hő, vagy fény hatására. A képződő aktív centrumok olyan reakcióciklust indítanak el, amely folyamatosan ismétlődik, egészen addig, amíg a láncterjedés más reakciók következtében megszűnik. Az aktív centrumok háromféle reakcióban vehetnek részt.

- 1) **Láncterjedés**, amikor egy elemi lépés után ugyanannyi aktív centrum keletkezik, mint amennyi a reakcióba lépett.
- 2) **Láncelágazás**, amelynek eredményeképpen az aktív centrumok száma fokozatosan növekszik.
- 3) **Lánczáródás**, amelynek eredményeképpen az aktív centrumok megsemmisülnek.

A láncterjedéssel újraképződő aktív centrumokat **láncvivők**nek nevezzük. A láncreakció leállításáért, a **lánczáródási** reakciókért, inhibitorok (sebességet lassító ún. negatív katalizátorok), vagy az aktív centrumok edény falával történő ütközései a felelősek.

A láncreakciókat az aktív centrumok keletkezése alapján két nagy csoportba sorolhatjuk. **Egyenes láncú reakciókban** minden egyes láncvivőből az átalakulás során egyetlen új láncvivő keletkezik. Az aktív centrumok száma - leszámítva az iniciálás folyamatát - az időben nem változik. **Elágazásos reakcióban** a láncvivő aktív részecske helyett nem egy, hanem két vagy több aktív centrum is keletkezhet, aminek következtében a reakció elágazik. A láncreakciók leggyakoribb típusait a 11.2.4 ábra mutatja.



**11.2.5 ábra:** Egyenes- és elágazásos láncreakciók időbeli fejlődésének sematikus ábrája. A töréspontok a gyökök keletkezését jelképezik.

<sup>1</sup> A láncreakciókat 1913-ban Bodenstein fedezte fel.

Az elágazó láncreakcióknak is kétféle fajtája van: hosszú láncok ritka elágazásokkal és folyamatosan elágazó láncok, amikor elágazás minden egyes reakciólépés után bekövetkezik. Ha az elágazásos láncreakcióban az aktív centrumok száma időben jelentősen növekszik, akkor **robbanásról** beszélünk. Megjegyezzük, hogy a robbanásnak nem feltétele a láncelágazás. Elágazás nélküli reakció is vezethet robbanáshoz, erre példa a nitro-glicerin robbanása.

A láncreakciók igen gyakran fordulnak elő. Ilyen a szénhidrogének magas hőmérsékletű bomlása (krakkolás), de láncreakciós mechanizmus szerint történik számos halogénezési és oxidációs reakció, valamint a polimerizáció is.

Tekintsük a láncreakció alábbi leegyszerűsített kinetikai modeljét.



A fenti sémában a (11.2.45)-ös egyenlet jelenti az  $I$  iniciátorból a  $R^*$  aktív centrum képződését. A továbbiakban az egyszerűség kedvéért az aktív centrumokat **gyököknek** tekintjük. A második lépésben a gyökök egy  $(1-\varepsilon)$ -ed része a kémia reakcióban lánczáródással megsemmisül,  $\varepsilon$  része pedig újabb gyököket produkál. Ezzel egyaránt beépítettük modellünkbe a láncterjedést, a lánczáródást és a láncelágazást. Ha  $\varepsilon=1$ , akkor minden láncem újabb gyököt produkálva tovább növekszik. Ha  $\varepsilon=0$ , akkor a gyökök megsemmisülnek. Ha  $\varepsilon>1$ , akkor láncelágazással kell számolni. A harmadik, (11.2.47)-es reakció a gyökök teljes megsemmisülését jelenti.

A  $v_{\text{lánc}}$  láncreakció sebességét a gyökök koncentrációja határozza meg:

$$v_{\text{lánc}} = \frac{d[P]}{dt} = k_1 [R^*] \quad (11.2.48)$$

A fenti kifejezésben feltettük, hogy az összes gyök azonos sebességgel reagál, és a  $k_1$  sebességi együttható nem függ a lánchossztól. A láncvivő gyökök számának időbeli változása a (11.2.45) - (11.2.47) kinetikai egyenletek alapján határozható meg. Vegyük figyelembe azt, hogy a gyökök  $v_i$  sebességgel keletkeznek az iniciátor molekulákból, és a láncátadás során  $(1-\varepsilon)$ -ed részük semmisül meg. További gyökfogyást eredményez a (11.2.47)-es **rekombinációs reakció**. Mindezeket figyelembe véve a gyökkoncentráció időbeli változására írhatjuk, hogy

$$\frac{d[R^*]}{dt} = v_i - k_1(1-\varepsilon)[R^*] - k_2[R^*] \quad (11.2.49)$$

Ha feltételezzük, hogy az iniciátor bomlásának sebessége állandó  $v_i \approx v_{i,o}$  (ami szigorúan véve csak a bomási folyamat kezdetén használható közelítés), akkor a fenti egyenlet átrendezése után kapjuk, hogy

$$\frac{d[R^*]}{dt} = v_{i,o} - [R^*] \{k_1(1-\varepsilon) + k_2\} \quad (11.2.50)$$

Ennek a differenciálegyenletnek a megoldása:

$$[R^*] = [R^*]_o \cdot \exp(-t/\tau) + v_{i,o} \cdot \tau [1 - \exp(-t/\tau)] \quad (11.2.51)$$

ahol  $[R^*]_o$  az aktív centrumok koncentrációját jelöli a  $t = 0$  időben és az idődimenziójú  $\tau$  mennyiség jelentése:

$$\tau = \frac{1}{\{k_1(1-\varepsilon) + k_2\}} \quad (11.2.52)$$

Ha a láncvívók kezdeti koncentrációja zérus  $[R^*]_o = 0$ , akkor (11.2.51)-es egyenlet tovább egyszerűsödik:

$$[R^*] = v_{i,o} \tau [1 - \exp(-t/\tau)] \quad (11.2.53)$$

A gyök koncentráció ismeretében (11.2.48) alapján felírhatjuk a láncterjedés  $v_{lánc}$  sebességét:

$$v_{lánc} = k_1 [R^*] = k_1 v_{i,o} \tau [1 - \exp(-t/\tau)] \quad (11.2.54)$$

A fenti összefüggések vizsgálatából kiderül, hogy amennyiben  $\tau$  elég kicsi, azaz  $[k_1(1-\varepsilon) + k_2]$  elég nagy, akkor a negatív kitevőjű exponenciális tag már rövid idő múlva elhanyagolható és ekkor mind a gyökkoncentráció, mint pedig a láncnövekedés sebessége állandó (stacionárius vagy steady-state) értékhez tart.

$$[R^*] \rightarrow v_{i,o} \tau \quad v_{lánc} \rightarrow k_1 v_{i,o} \tau \quad (11.2.55)$$

Határozzuk meg a láncnövekedés kezdeti  $v_{lánc,o}$  sebességét a  $t \rightarrow 0$  határeset vizsgálatával. Ekkor az exponenciális tagot helyettesíthetjük (0.12)-es sorának első két tagjával

$$\exp(-t/\tau) \approx 1 - t/\tau \quad (11.2.56)$$

Ezt behelyettesítve a (11.2.54)-es egyenletbe a  $v_{lánc,o}$  kezdeti sebességre kapjuk, hogy

$$v_{lánc,o} = k_1 \cdot v_{i,o} \cdot t \quad (11.2.57)$$

Ebből következik, hogy kezdetben a láncreakció sebessége lineárisan növekszik az idővel. Ez a tendencia a későbbiek során megváltozik. A változás mértéke attól függ, hogy a láncreakció lineáris, vagy elágazásos.

A továbbiakban először az egyenes láncú reakciókkal foglalkozunk. Ebben az esetben minden aktív centrumból egyetlen új gyök keletkezik. Ez azt jelenti, hogy  $\varepsilon = 1$  és a (11.2.52)-es összefüggés helyébe írhatjuk, hogy

$$\tau_{lin} = 1/k_2 \quad (11.2.58)$$

A lineáris láncnövekedés sebessége pedig

$$v_{lanc} = k_1 v_{i,o} \tau_{lin} [1 - \exp(-t/\tau_{lin})] = \frac{k_1}{k_2} v_{i,o} [1 - \exp(-t \cdot k_2)] \quad (11.2.59)$$

Ebből kiolvasható, hogy a láncreakció kezdetben gyorsul, majd egy bizonyos idő után a sebesség maximumát elhagyva lassul. Határozzuk meg a láncreakció  $v_{max}$  maximális sebességét.

$$\left. \frac{dv_{lanc}}{dt} \right|_{v_{max}} = 0 \quad (11.2.60)$$

Elvégezve a fenti műveletet a maximális sebességre kapjuk:

$$v_{max} = v_{i,o} \cdot \frac{k_1}{k_2} \quad (11.2.61)$$

A (11.2.48)-as egyenlet alapján mondhatjuk, hogy a gyökköncentráció is a legnagyobb sebességnél éri el a maximális értékét, amely

$$[R^*]_{max} = \frac{v_{max}}{k_1} = \frac{v_{i,o}}{k_2} \quad (11.2.62)$$

A láncreakció sebessége a maximális sebesség elérése után csökken, a  $t \rightarrow \infty$  határesetben (11.2.59) alapján pedig zérushoz tart.

Az elágazásmentes láncreakció sebességének időbeli változását az 11.2.6 ábra mutatja. Szigorúbb leírásnál figyelembe kell vennünk azt is, hogy az iniciálás sebessége nem állandó, hanem a reakció előrehaladásával – az iniciátor fogyása miatt - fokozatosan csökken.

Az elágazásos láncreakciók kinetikájának meghatározása érdekében alakítsuk át a (11.2.49)-es összefüggést:

$$\frac{d[R^*]}{dt} = v_i + \varphi \cdot [R^*] \quad (11.2.63)$$

ahol a  $\varphi$  mennyiség jelentése:

$$\varphi = k_1(\varepsilon - 1) - k_2 \quad (11.2.64)$$

A (11.2.63)-as egyenlet integrálása megadja a gyökköncentráció időbeli változását:

$$[R^*] = \frac{v_{i,o}}{\varphi} \cdot [\exp(\varphi \cdot t) - 1] \quad (11.2.65)$$

Ebből pedig meghatározhatjuk az elágazásos láncreakció sebességét (11.2.48) alapján:

$$v_{lanc} = k_1 \cdot [R^*] = \frac{v_{i,o} \cdot k_1}{\varphi} \cdot [\exp(\varphi \cdot t) - 1] \quad (11.2.66)$$

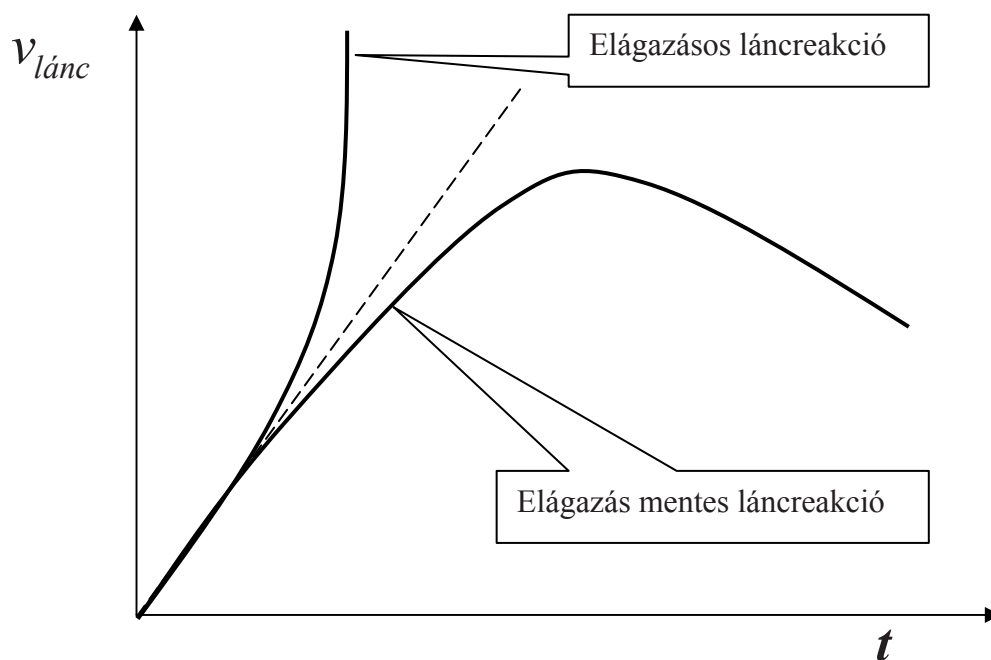
Vizsgáljuk meg a kezdeti sebességet. A  $t \rightarrow 0$  határesetben a fenti összefüggés az elágazásmentes láncreakció kezdeti sebességéhez hasonlóan lineáris időfüggést mutat:

$$v_{lanc,o} = k_1 \cdot v_{i,o} \cdot t = v_{i,o} \cdot k_1 \cdot t \quad (11.2.67)$$

Hosszabb időknél, ahol már az 1-es elhanyagolható az exponenciális kifejezés mellett ( $\exp(\varphi \cdot t) \gg 1$ ) a (11.2.66)-os egyenletet az alábbi egyszerűbb alakba írhatjuk:

$$v_{lanc} \simeq \frac{v_{i,o} \cdot k_1}{\varphi} \cdot \exp(\varphi \cdot t) \quad \text{ha} \quad \exp(\varphi \cdot t) \gg 1 \quad (11.2.68)$$

Az elágazó láncreakciók fenti kinetikai egyenletét kidolgozói után **Szemjonov-Hinshelwood egyenletnek** nevezik. Ebből levonhatjuk azt a következtetést, hogy  $\varphi > 0$  esetben a láncreakció sebessége, ellentétben az elágazás mentes reakcióval, fokozatosan növekszik, ahogy azt a 11.2.6 ábra mutatja.



**11.2.6 ábra:** Lineáris és elágazó láncú reakciók sebességének időbeli változása.

A láncreakciók fontos jellemzője a **lánc hossz**. Ez megadja azt, hogy a láncindító elemi folyamatot hány új láncvívőt termelő elemi folyamat követ, mielőtt megszakad a reakciólánc. Ha minden láncban egyetlen végtermék molekula képződik, és nincsen olyan reakciólépés, amely végtermék molekulát használna fel, akkor a lánc hossz az egységnyi idő alatt térfogategységben keletkező termék és a kezdő reakcióban keletkező láncvívők mennyiségének hányadosa. Más szavakkal a lánc hossz a láncnövekedés és az iniciálás sebességének hányadosa.

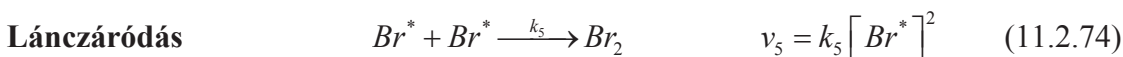
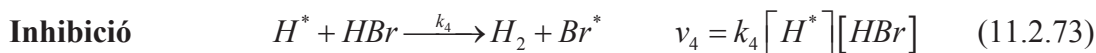
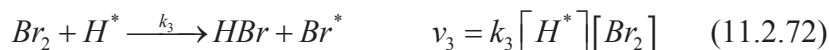
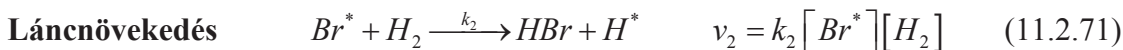
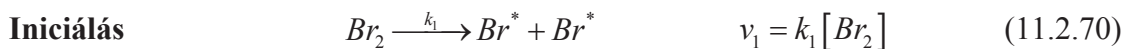
$$l_{\text{lánc}} = \frac{v_{\text{lánc}}}{v_{i,o}} \quad (11.2.69)$$

A következő fejezetekben példákat mutatunk be az elágazás nélküli és az elágazásos reakciókra. Azt követően a polimerizációs reakciók kinetikáját vizsgáljuk meg.



### 11.2.4.1 Egyenes láncú reakciók sebességi egyenlete

Példaként vizsgáljuk meg a hidrogén-bromid keletkezésének folyamatát. A gázfázisú reakcióban 500 K-en az alábbi folyamatok játszódnak le.



A láncreakcióban résztvevő komponensek képződésének sebességi egyenlete az említett részfolyamatok figyelembe vételével a következő:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_2 [Br^*] [H_2] + k_3 [H^*] [Br_2] - k_4 [H^*] [HBr] \quad (11.2.75)$$

$$\frac{d[Br^*]}{dt} = 2k_1 [Br_2] - k_2 [Br^*] [H_2] + k_3 [H^*] [Br_2] + k_4 [H^*] [HBr] - 2k_5 [Br^*]^2 \quad (11.2.76)$$

$$\frac{d[H^*]}{dt} = k_2 [Br^*] [H_2] - k_3 [H^*] [Br_2] - k_4 [H^*] [HBr] \quad (11.2.77)$$

Vegyük észre, hogy a láncnövekedési reakciók az egyik gyököt egy másikra cserélik fel ( $[H^*] \rightarrow [Br^*] \rightarrow [H^*] \rightarrow \dots$ ) ezért a folyamat során a gyökkoncentráció állandó. Ez a reakciósor állandóságát, más szavakkal a **stacionaritását** biztosítja. A stacionárius állapothoz tartozó koncentrációt a továbbiakban az *st* alsó index-szel jelöljük.

A  $Br^*$  gyökök stacionárius koncentrációját az biztosítja, ha keletkezésének és bomlásának a sebessége megegyezik ( $v_1 = v_5$ ). Ennek feltétele, hogy

$$[Br^*]_{st} = \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [Br_2]^{1/2} \quad (11.2.78)$$

A  $[H^*]$  állandóságának matematikai feltétele a  $d[H^*]/dt = 0$  egyenlőség teljesülése. A (11.2.77)-es sebességi egyenlet alapján a stacionárius  $H^*$  gyök koncentrációra kapjuk, hogy:

$$[H^*]_{st} = \frac{k_2 [Br^*]_{st} [H_2]_{st}}{k_3 [Br_2] + k_4 [HBr]} \quad (11.2.79)$$

Ha behelyettesítjük a (11.2.78)-as egyenlettel megadott  $[Br^*]_{st}$  gyökkoncentrációt a fenti összefüggésbe, akkor megkapjuk  $[H^*]_{st}$  értékét:

$$[H^*]_{st} = \frac{k_2 \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [H_2] [Br_2]^{1/2}}{k_3 [Br_2] + k_4 [HBr]} \quad (11.2. 80)$$

Ha ezt behelyettesítjük a stacionárius gyökkoncentrációkat a  $HBr$  képződésének (11.2.75)-es sebességi egyenletébe.

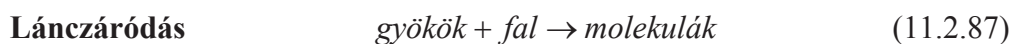
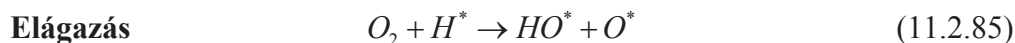
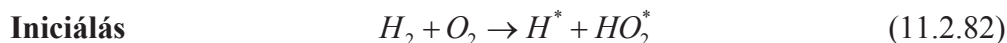
$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_2 (k_1 / k_5)^{1/2} [H_2] [Br_2]^{3/2}}{k_3 [Br_2] + k_4 [HBr]} \quad (11.2.81)$$

Vegyük észre, hogy a fenti összefüggés megegyezik a (11.1.17)-es sebességi egyenlettel, amennyiben összevonjuk a sebességi együtthatókat:  $k = 2k_2 k_3^{-1} (k_1 / k_5)^{1/2}$  és bevezetjük a  $m = (k_4 / k_3)$  jelölést.

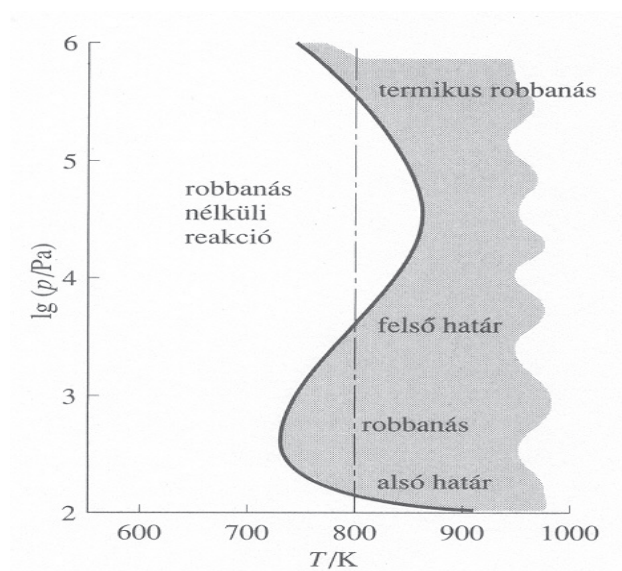
A fenti sebességi egyenlet azt mutatja, hogy a bruttó rend nem egész-, hanem tört szám. Általában igaz az, hogy **a tört reakciórendűség láncreakcióra utal**. Ezt mutatja a következő fejezetben tárgyalt folyamatok kinetikája is.

#### 11.2.4.2 Elágazó láncreakciók (robbanás)

A hidrogén-bromid keletkezésének folyamatában (előző fejezet) a gyökkoncentrációk állandóságát az egymást követő lépések gyökcseréi biztosítják. Egy gyökből csak egyetlen másik gyök keletkezik. Vannak azonban olyan reakciók, amelyeknél ez a feltétel nem teljesül, mert olyan reakciólépéseket tartalmaznak, amelyekben a egyetlen gyökből kettő, vagy több képződik. Az ilyen gyöktermelő reakciólépéseket **elágazó reakciónak** nevezzük. A lánc elágazásra jó példa a **durranógáz reakció**, amely hidrogén- és oxigén gáz között zajlik. Ennek lépései a következők:



A láncvivő gyökök a iniciálás és a láncelágazási reakciókban termelődnek. A (11.2.85)-ös és (11.2.86)-os reakciókban minden egyes elreagált gyök helyett két új gyök képződik, amelyek maguk is új reakcióláncokat indítanak el.



11.2.7 ábra: A  $H_2$  és  $O_2$  gázreakció robbanási határai.

A láncvívők mennyisége ezáltal folyamatosan növekszik, a reakció felgyorsul és robbanáshoz vezet. A robbanás bekövetkezése nagymértékben függ a reaktív rendszer hőmérsékletétől és nyomásától. A számítások részletezése nélkül a 11.2.7 ábrán mutatjuk be a  $H_2$  és  $O_2$  gázreakció robbanási határai a hőmérséklet és a nyomás függvényében.

### 11.2.4.3 A gyökös polimerizáció kinetikája

Sok egymást követő lépésből álló reakció egyik jellegzetes példája az **addíciós polimerizáció**, amelynek során monomerek láncszerű összekapcsolódása eredményezi a polimer molekulát. Példaként tekintsük ennek egyik gyakori fajtáját, a **gyökös polimerizációt** (pl. vinil származékok polimerizációja). Ez a láncreakció három fő folyamatra bontható: **lánckezdet, láncterjedés és láncevésződés**. A lánckezdet, vagy más néven **iniciálás** a polimerizáció első lépése, amely során növekedésre képes aktív gyökök keletkeznek. Az  $I$  iniciátor bomlása az  $R^*$  jelű gyökök keletkezését eredményezi. Termikus iniciálásnál egyetlen iniciátor molekulából általában két gyök keletkezik, ezért írhatjuk, hogy



A folyamat  $v_i$  sebessége az iniciátor koncentrációjától függ. Ezt egyaránt kifejezhetjük az iniciátor fogyásának, vagy a gyökök keletkezésének időbeli változásával:

$$v_i = -\frac{d[I]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[R^*]}{dt} = k_i [I] \quad (11.2.89)$$

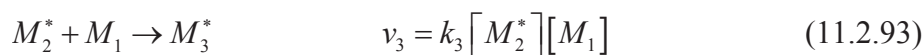
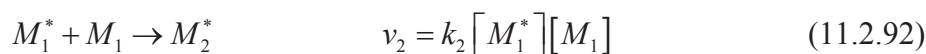
ahol a  $k_i$  sebességi együtthatóban az  $i$  index az iniciálás folyamatára utal. A képződő gyökök monomerrel találkozva újabb, polimerizációra képes monomer gyököket hoznak létre.



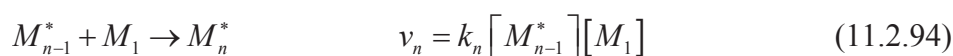
E folyamat sebessége az aktivált monomer és a többi monomer koncentrációjának szorzatától függ:

$$v_1 = k_1 [R^*] [M_1] \quad (11.2.91)$$

További stabil monomerek is közreműködnek a láncterjedésében, mert a monomer gyök újabb monomerrel ütközve a láncterjedését idézheti elő:



.



A polimerizációs folyamat egzakt matematikai tárgyalása a fenti differenciálegyenlet-rendszer megoldását jelenti. Mivel a láncvivő reakciók száma igen nagy, ennek a differenciálegyenlet-rendszernek a megoldása reménytelen feladat. A megoldást jelentősen megkönnyíti az a

feltételezés, hogy a különböző hosszúságú láncok növekedéséhez azonos  $k_p = k_1 = k_2 = \dots = k_n$  sebességi együttható tartozik. Ebben az esetben az eltérő hosszúságú láncgyököket egyetlen koncentrációval, a  $[M^*]$  gyök koncentrációval fejezhetjük ki.

$$[M^*] = [M_1^*] + [M_2^*] + \dots + [M_n^*] \quad (11.2.95)$$

A láncnövekedést leíró kinetikai egyenleteket így most már egyetlen sebességi egyenletben foglalhatjuk össze  $v_p$  reakciósebességgel:

$$v_p = k_p [M^*] [M_1] \quad (11.2.96)$$

A polimer molekulák növekedése az aktivált láncszakaszok egymással történő reakciója miatt állhat le. Ha  $n$  számú monomer egységet tartalmazó gyök ütközik az  $m$  számú monomer egységet tartalmazó gyökkel és az ütközés eredménye  $m+n$  számú monomer egységből álló polimer molekula,



akkor ez a folyamat, amit **rekombináció**nak nevezünk, a gyökök ütközése miatt másodrendű kinetika szerint írható le:

$$v_z = k_z [M^*]^2 \quad (11.2.98)$$

Gyakran alkalmazott feltételezés, hogy láncreakció stacionárius, azaz a folyamat során az  $[M^*]$  gyökkoncentráció állandó. Ez a feltétel csak abban az esetben valósulhat meg, ha a gyökök képződésének és megszűnésének a sebessége azonos ( $v_i = v_z$ ). Ekkor teljesül az alábbi egyenlőség

$$k_i [I] = k_z [M^*]^2 \quad (11.2.99)$$

Fejezzük ki ebből az adott körülmények között állandó  $[M^*]_{st}$  gyökkoncentrációt:

$$[M^*]_{st} = \left( \frac{k_i}{k_z} \right)^{1/2} [I]^{1/2} \quad (11.2.100)$$

Ezt a (11.2.96)-os kinetikai egyenletbe helyettesítve megkapjuk, hogyan függ a polimerizáció sebessége a monomer és az iniciátor koncentrációjától.

$$v_p = k_p \left( \frac{k_i}{k_z} \right)^{1/2} [M_1] [I]^{1/2} \quad (11.2.101)$$

A fenti sebességi egyenletből kiolvasható, hogy a polimerizáció sebessége a monomer és az iniciátor koncentrációjától függ. Vegyük észre azt, hogy a polimerizációs reakcióban az iniciátor részrendje nem egész szám, hanem törtszám (1/2)!

A képződő polimer átlagos hosszát is meghatározhatjuk. Jellemezzük ezt a  $\bar{P}$  átlagos **polimerizáció fokkal**, amely megadja azt, hogy a makromolekulák átlagosan hány monomeregységből állnak. Ezt a számot a láncnövekedés és az iniciálás sebességének hányadosa adja meg.

$$\bar{P} = \frac{v_p}{v_i} = \frac{k_p}{(k_z k_i)^{1/2}} \cdot \frac{[M_1]}{[I]^{1/2}} \quad (11.2.102)$$

A fenti egyenletből kiolvasható, hogy a minél nagyobb az iniciátor koncentráció, annál kisebb a képződő polimer átlagos polimerizáció foka.

### 11.2.5 Rendűség és mechanizmus

A kinetikai vizsgálatokkal meghatározhatjuk a sebességi egyenletet, amely tartalmazza a sebességi együtthatót és a komponensek részrendjét. Ezek ismeretében még nem következtethetünk a molekuláris szintű eseményekre, a **reakció mechanizmusára**. A reakció mechanizmus alatt mindazon kémiai lehetséges részfolyamatok (elemi folyamatok, reakciólépések) összességét értjük, amelyeken át a kiindulási anyagok végtermékké alakulnak. A kémiai reakció mechanizmusának ismeretében felírhatjuk a sebességi egyenletet, de fordítva nem megy! Ugyanahhoz a sebességi egyenlethez ugyanis többféle mechanizmus is tartozhat. Ezt az alábbi példával illusztráljuk. Vizsgáljuk meg a hidrogén-jodid képződésének sebességét. Kétféle mechanizmust képzeletünk el, ezeket betűkkel jelöljük.



A fenti reakció sebességi egyenlete a következő:

$$v_a = k_1 [H_2][I_2] - k_2 [HI]^2 \quad (11.2.104)$$

Egy másik lehetséges mechanizmus az alábbi két elemi reakcióból áll:



Ehhez a mechanizmushoz tartozó két sebességi egyenlet a következő:

$$v_{b,1} = k_1 [I_2] - k_2 [I]^2 \quad (11.2.107)$$

$$v_{b,2} = k_1 [I]^2 [H_2] - k_2 [HI]^2 \quad (11.2.108)$$

Ha feltételezzük, hogy az első reakció nagyon gyors ( $v_{b,1} \gg v_{b,2}$ ), és hamar beáll az egyensúly, akkor a bruttó sebességet a második folyamat  $v_b = v_{b,2}$  sebessége határozza meg. A (11.2.107)-es sebességi egyenletben szereplő a koncentrációk bármelyikét kifejezhetjük az egyensúlyi állandóval.

$$K = \frac{[I]^2}{[I_2]} \quad (11.2.109)$$

Ezt a (11.2.108)-as sebességi egyenletbe visszaírva, az alábbi összefüggéshez jutunk:

$$v_b = k_1 K [I_2][H_2] - k_2 [HI]^2 \quad (11.2.110)$$

Vegyük észre, hogy ez a sebességi egyenlet az együtthatók számértékétől eltekintve azonos a (11.2.104)-es sebességi egyenlettel. A kétféle mechanizmus (**a** és **b**) ugyanazt a rendűséget eredményezi.



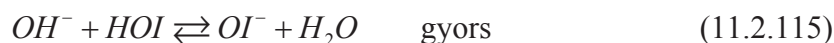
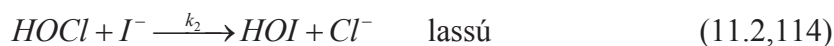
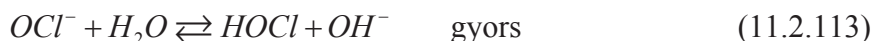
Egy másik példát az alábbi lúgos közegű ionreakció szolgáltatja arra, hogy a rendűségből nem következtethetünk a mechanizmusra.



Ennek a reakciónak a kísérletekkel meghatározott sebességi egyenlete

$$v = k \cdot \frac{[I^-][OCl^-]}{[OH^-]} \quad (11.2.112)$$

Ez azt sugallja, hogy a (11. 2.111)-es átalakulás nem egy lépésben megy végbe. Valójában ez a bruttó reakció három különböző sebességű részreakcióra bontható. Ezek



A három sztöchiometriai egyenlet összeadásával visszkapjuk a bruttó folyamat (11.2.112)-es egyenletét. Ahogy azt a 11.2.2-es fejezetben megmutattuk, az egymást követő reakcióknál a leglassúbb folyamat határozza meg a sebességet. Ennek sebességi egyenlete

$$v_2 = k_2 \cdot [I^-][HOCl] \quad (11.2.116)$$

A hipoklórossav koncentrációját kifejezhetjük a (11.2.113)-as egyensúlyi állandóval.

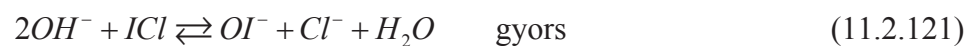
$$K = \frac{[OH^-][HOCl]}{[OCl^-]} \quad (11.2.117)$$

A fenti két egyenlet összevonásával az alábbi sebességi egyenletet kapjuk:

$$v = k_2 K \cdot \frac{[I^-][OCl^-]}{[OH^-]} \quad (11.2.118)$$

Ez a sebességi egyenlet megegyezik a kísérletekkel meghatározott (11.2.112)-es egyenlettel. Ebből még nem vonhatjuk le azt a következtetést, hogy ez a reakció biztos mechanizmusa, hanem csak azt, hogy ez egy lehetséges mechanizmus. Másfajta elképzelés is eredményezheti ugyanazt a sebességi egyenletet. Például az alábbi három elemi reakció alapján is a (11. 2.112)-es sebességi egyenlethez jutunk.





A fenti példák azt mutatják, hogy egy reakció mechanizmusának felderítése igen bonyolult és összetett feladat. Sohasem lehetünk biztosak abban, hogy a valóságos mechanizmust derítettük fel, ezért a többféle lehetséges mechanizmus közül a kinetikai egyenletekkel és a kémiai folyamatokkal legjobb összhangot képviselő un. **legvalószínűbb mechanizmust** választhatjuk ki.

### 11.3 Katalízis

Régóta ismert kísérleti tapasztalat, hogy bizonyos – a reakciótól sztöchiometriai értelemben idegen – anyagok jelentősen megváltoztathatják a reakciósebességet. A **katalizátorok** olyan anyagok, amelyek jelenlétükkel jelentősen növelik a reakciósebességet, vagy egyáltalán lehetővé teszik annak lefolyását. Fontos szempont még, hogy az átalakulás során a katalizátor mennyisége nem változik meg, mert látszólag nem vesz részt a reakcióban (legalább is a sztöchiometriai egyenletben nem jelenik meg). A katalizált reakció nem azonos a katalizátor nélkülivel, mivel a **katalizátor nem ugyanannak a reakciónak a sebességét gyorsítja fel, hanem más reakció utat nyit meg.**

Ha a katalizátor a reakció eleggyel azonos fázisban van, akkor **homogén-**, ha másik fázisban van, akkor **heterogén katalízis**ről beszélünk. A katalízis egy különleges esete, amikor a kémiai reakciót a képződő végtermék katalizálja. Ezt a folyamatot **autokatalízis**nek nevezzük.

Az **enzimek** – vagy más néven fermentumok (biokatalizátorok) – az élő szervezetben működő fehérje természetű katalizátor hatású anyagok.

Olyan anyagokat is ismerünk, amelyek a reakció lefolyását lassítják, vagy akár meg is akadályozhatják. Ezeket **inhibitor**oknak nevezzük.

A továbbiakban először a homogén katalízisre vonatkozó legfontosabb kinetikai összefüggéseket vizsgáljuk meg. Ezt követi majd a heterogén katalízis, az enzimreakciók kinetikai vizsgálata valamint az autokatalízis jelenségének tárgyalása. A fejezetet az oszcillációs reakciók ismertetésével zárjuk.

### 11.3.1 Homogén katalízis

Homogén gázfázisú reakció a kéndioxid oxidációja kéntrioxidá. Ezt a folyamatot a nitrogén monoxid katalizálja. Ez a reakció jól példázza azt, hogy a **katalizátor nem ugyanannak a reakciónak a sebességét gyorsítja fel, hanem más reakcióutat nyit meg.** A kéndioxid oxidációjának sztöchiometriai egyenlete az alábbi:

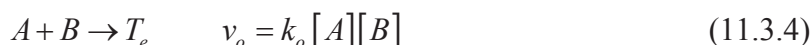


Az átalakulás nitrogén monoxid jelenlétében az alábbi kapcsolt reakció szerint játszódik le:



Vegyük észre, hogy a fenti két reakciót „összege”, kiadja a (11.3.1)-as sztöchiometriai egyenletet. Az is látszik, hogy a katalizátor nélküli és a katalizált folyamat sebességi egyenlete és így a sebessége is jelentősen különbözik.

Tekintsük a következő  $v_o$  sebességű kémiai reakciót, amelyben  $k_o$  jelenti a katalizátor nélküli sebességi együtthatót.



Ilyen reakció lehet például a formaldehid alkoholokkal történő addíciója. Ezt a reakciót savak katalizálják és a sav-katalizátor hatására a reakció sebessége jelentősen megnő.

A (11.3.1)-as reakciót a  $K$  jelű katalizátor jelenlétében az alábbi sémával jellemezhetjük:



A fenti reakció  $v_1 > v_o$  sebessége nemcsak azért változik meg, mert az új sebességi egyenletben szorzótényezőként megjelenik a  $[K]$  katalizátor koncentráció, hanem azért is, mert a katalizátor nem ugyanannak a reakciónak a sebességét gyorsítja fel, hanem más reakció utat nyit meg. Ennek következtében a sebességi egyenletben más sebességi együttható kerül be ( $k_1 > k_o$ ).

Katalizátor jelenlétében az eredetileg másodrendű kinetika harmadrendűvé válik. Mivel a kémiai átalakulás során mindkét folyamat egyidejűleg lejátszódik, ezért a teljes sebességi egyenletben a két párhuzamos reakció sebességének az összege szerepel:

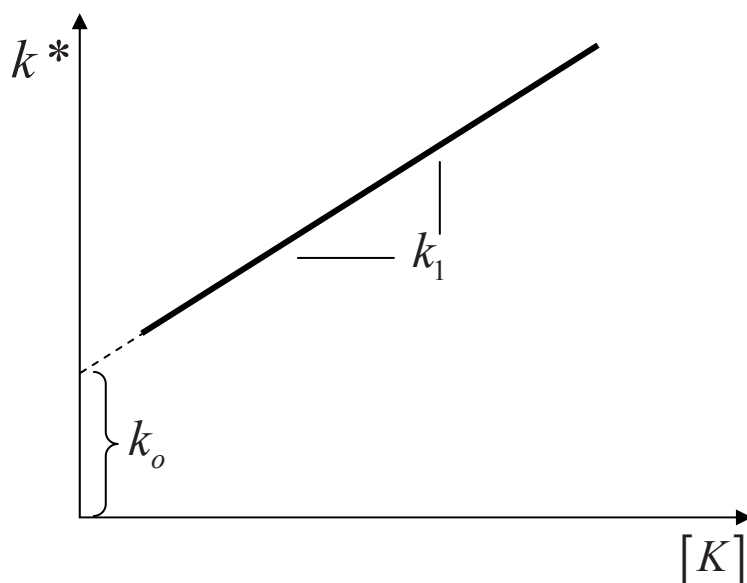
$$v = v_o + v_1 = k_o [A][B] + k_1 [A][B][K] = k^* [A][B] \quad (11.3.6)$$

A fenti sebességi egyenletben  $k^*$  a reakció látszólagos sebességi együtthatóját jelöli, ami a katalizátor koncentrációjától az alábbi módon függ:

$$k^* = k_o + k_1 [K] \quad (11.3.7)$$

Mivel a  $k_1 [K]$  szorzat minden esetben pozitív, ezért a katalizátor mennyiségének növelésével a sebességi együttható és ezzel együtt a reakciósebesség is növekszik.

Katalízisról általában csak akkor beszélünk, ha teljesül a  $k_1 [K] \gg k_o$  feltétel, azaz a sebesség meghatározó folyamat a katalizátor koncentrációjától függ. A katalízis hatékonyságára jellemző  $k_1$ -es sebességi együtthatót a (11.3.7)-es összefüggés segítségével állapíthatjuk meg. Változó katalizátor koncentráció mellett határozzuk meg a másodrendű folyamat sebességi állandóját. A katalizátor nélküli reakció kinetikájából  $k_o$ , a katalizátor jelenlétében felvett kinetikából pedig  $k^*$  kapható meg. Ha  $k^*$ -ot a  $[K]$  katalizátor koncentráció függvényében ábrázoljuk, olyan egyenest kapunk, amelynek tengelymetszete  $k_o$ -t, meredeksége pedig  $k_1$ -et adja meg, ahogy azt a 11.3.1 ábra mutatja.



**11.3.1 ábra:** Katalizált homogén reakció látszólagos sebességi állandójának függése a katalizátor koncentrációjától

Fontos megemlíteni, hogy a **katalizátor a reakciósebességet gyorsítja, de a megfordítható reakciónál az egyensúlyi állandóra nincs hatása.**

A következő fejezetben példával illusztráljuk, hogy a **katalízis reakciósebességet gyorsító hatása kapcsolt kémiai reakciók következménye.** Külön foglalkozunk a savkatalizált reakciókkal, valamint az ionerősség hatásával.

### 11.3.1.1 Sav és bázis katalizált kémiai reakciók, valamint a só hatás

Igen sok vizes közegű reakció sebessége függ a közeg  $pH$ -jától. Ha egy katalizált reakció sebességi együtthatója a (11.3.7)-es függéshez hasonlóan a  $[H^+]$  hidrogénion koncentrációtól függ

$$k^* = k_o + k_1 [H^+] \quad (11.3.8)$$

akkor **sav katalizált reakcióról** beszélünk. Ha

$$k^* = k_o + k_1 [OH^-] \quad (11.3.9)$$

akkor pedig **lúg katalizált reakcióról** van szó.

Vizsgáljuk meg az alábbi egyszerű  $pH$  érzékeny reakciót:



Ennek a folyamatnak a sebessége:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_o [S] \quad (11.3.11)$$

A  $pH$ -tól való függés azt jelenti, hogy ez a reakció nem játszódhat le a fenti séma szerint, hanem kapcsolódnia kell egy olyan reakcióhoz, amelynek sebességét a hidrogénion koncentráció is meghatározza. Ennek egyik lehetséges módja, hogy az első lépésben az  $S$  jelű reaktáns megfordítható reakcióban protonálódik, majd ezt követően alakul át  $P$  jelű terméké. A két folyamat kinetikai egyenlete:



A fenti két kapcsolt reakció együttesen kiadja a (11.3.10)-es átalakulás sztöchiometriai egyenletét.

A  $P$  jelű termék keletkezésének sebessége a kapcsolt reakció alapján:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3 [A] [SH^+] \quad (11.3.14)$$

Tételezzük fel, hogy a folyton keletkező és bomló  $SH^+$  köztitermék koncentrációja az időben állandó (steady state). Ennek feltétele:

$$\frac{d[SH^+]}{dt} = k_1[S][AH^+] - (k_2 + k_3)[SH^+][A] = 0 \quad (11.3.15)$$

Fejezzük ki az  $[SH^+]_{st}$  koncentrációt,

$$[SH^+]_{st} = \frac{k_1[S][AH^+]}{(k_2 + k_3)[A]} \quad (11.3.16)$$

majd írjuk vissza a (11.3.14)-es sebességi egyenletbe. Eredményül másodrendű sebességi egyenletet kapunk:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{(k_2 + k_3)} [S][AH^+] \quad (11.3.17)$$

A katalizált reakció sebessége tehát függ a hidrogénionok koncentrációjától. Vizsgáljuk meg a katalízis hatékonyságát. Ennek érdekében adjuk össze a két párhuzamosan futó reakció sebességét.

$$\frac{d[P]}{dt} = k^*[S] \quad (11.3.18)$$

ahol

$$k^* = k_o + \frac{k_1 k_3}{(k_2 + k_3)} [AH^+] \quad (11.3.19)$$

A savkatalízis hatékonysága a hidrogénion koncentráció mellett a (11.3.9)-es és (11.3.10)-es folyamatok sebességi együtthatóitól is nagymértékben függ. A  $k^*$  sebességi együttható az  $[AH^+]$  koncentráció mellett az  $AH$  jelű sav  $K_d$  disszociációs együtthatójától is függ. Ez a függés **Brönsted**<sup>1</sup> szerint

$$\log k^* = \alpha_d \cdot \log K_d + c_d \quad (11.3.20)$$

Ahol  $\alpha_d$  pozitív állandó ( $0 < \alpha_d < 1$ ) és  $c_d$  egy másik konstans. A Bronsted egyenlet értelmezésére a 11.6.3.1 fejezetben még visszatérünk.

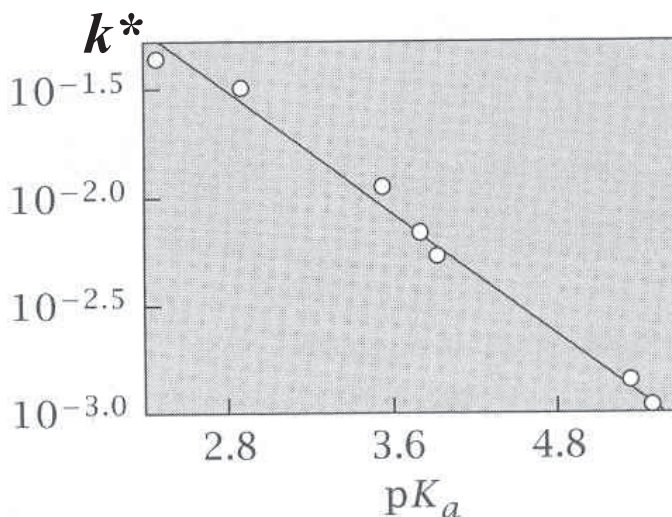
A (11.3.20)-as egyenletnek egy gyakran alkalmazott formájában a disszociációs együtthatót a  $pK_a$ -vel helyettesítik ( $pK_d = -\log K_d$ ). Ekkor a Bronsted-egyenlet az alábbi formában írható:

---

<sup>1</sup> Johannes Nicolaus Bronted (1879-1947) dán kémikus, a sav-bázis elmélet kidolgozója

$$\log k^* = -\alpha_d \cdot pK_a + c_d \quad (11.3.21)$$

A 11.3.2-es ábra mutatja a Bronsted-egyenlet alkalmazhatóságát etil-viniléter savkatalizált hidrolízisére.



**11.3.2 ábra:** A  $k^*$  sebességi együttható függése a  $pK_a$ -tól etil-viniléter savkatalizált hidrolízisének. [3]

Az ábrán jól látható, hogy minél erősebb a katalizátorként jelenlévő sav ( $K_a$  annál nagyobb, és  $pK_a$  annál kisebb), annál nagyobb a hidrolízis  $k^*$  sebességi együtthatója.

Lúgos katalízis esetén a Brönsted egyenlet:

$$\log k^* = \beta \cdot pK_b + c_b \quad (11.3.22)$$

Ahol  $pK_b$  a bázis disszociációs állandója és  $\beta$  valamint  $c_b$  a reakcióra jellemző állandók.

A kísérleti tapasztalatok szerint ionreakciók sebességi együtthatója függ a közeg ionerősségétől is. Sóknak a reakciósebességre gyakorolt hatását **kinetikus só hatásnak** nevezzük. A következőkben vizsgáljuk meg az  $A^{z_A}$  és  $B^{z_B}$  ionok közötti reakciót.



A  $z_A$  és  $z_B$  töltések előjelére ne tegyünk semmiféle korlátozást, így a fenti reakció egyaránt jelenthet azonos és különböző töltésű ionok közötti reakciót.

A (11.3.23)-as reakció sebességi egyenlete a következő:

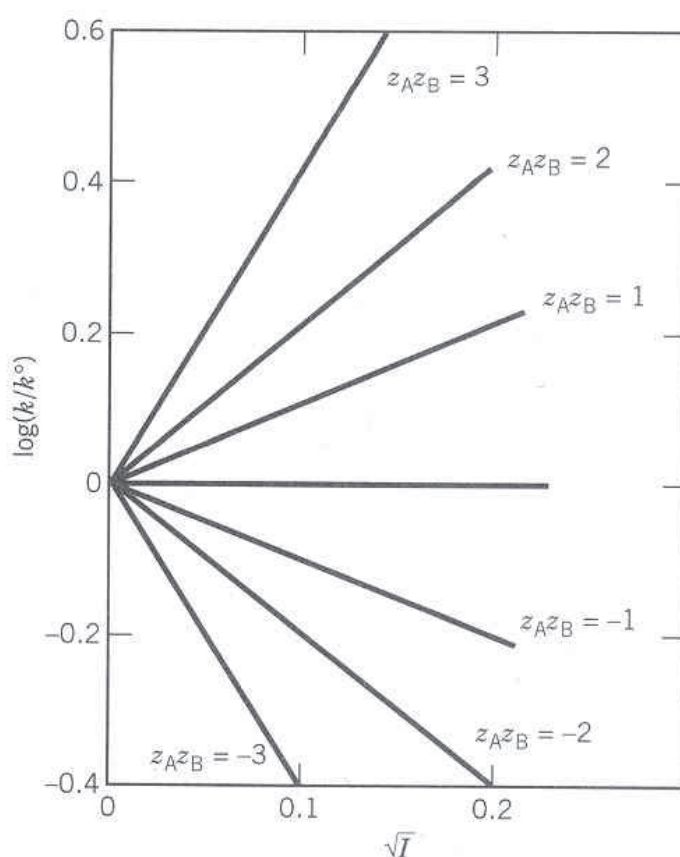


$$v = k^* [A^{z_A}] [B^{z_B}] \quad (11.3.24)$$

Ahol a  $k^*$  sebességi együttható nagymértékben függ a közeg (7.1.97)-es összefüggéssel definiált  $I_m$  ionerősségétől. **Bronsted és Bjerrum** vizsgálatai szerint ez a függés a következő formában adható meg:

$$\log k^* = \log k_o + 2z_A z_B A \sqrt{I_m} \quad (11.3.25)$$

Ahol  $k_o$  a zérus ionerősséghez tartozó (extrapolált) sebességi együttható, vizes oldatoknál 25 °C-on  $A=0,509 \text{ (kg/mol)}^{1/2}$ . A fenti függést, amely a Debye-Hückel elméletből következik a 11.6.3.2 fejezetben tárgyaljuk részletesebben.



**11.3.3 ábra:** Az ionerősség hatása ionreakciók sebességi együtthatójára.

A (11.3.22)-es összefüggésből következik, hogy a reakcióban résztvevő ionok előjele szabja meg azt, hogy a sebességi együttható só hatására növekszik, vagy csökken. Azonos töltésű ionok közötti reakciót ( $z_A z_B > 0$ ) sókkal gyorsítani lehet ( $k^* > k_o$ ), míg

ellenkező töltésű ionok ( $z_A z_B < 0$ ) reakcióit a só hatás lassítja ( $k^* < k_o$ ). A gyorsítás vagy lassítás mértékét az  $z_A z_B$  ionszorzat előjele és értéke jelentősen befolyásolja. Ezt mutatja a 11.3.3 ábra, a (11.3.23)-as ionreakcióra példáján.

A (11.3.25)-ös egyenletből az is következik, hogy ha az egyik partnernek nincs töltése, akkor az ionerősségnek nincs hatása a reakció sebességre.

### 11.3.2 Az autokatalízis (öngyorsító reakció)

Az eddigiek során – a láncreakciókat leszámítva - főként olyan kémiai reakciókkal foglalkoztunk, amelyek során a magára hagyott rendszerben a reakciósebesség időben csökken. A kísérleti tapasztalatok szerint előfordul olyan eset is, amikor az izoterm reaktív rendszerben a reakciósebesség az idővel kezdetben növekszik, majd csökken. Ez a folyamat az **autokatalízis**, amely a katalízis olyan sajátos esetét jelenti, amelynek során valamely kémiai reakció végterméke maga a katalizátor, ami képes a reakció felgyorsítására. Erre példa az észterek hidrolízise. A hidrolízis során sav keletkezik, ami a folyamatot katalizálja.

Vizsgáljuk meg az autokatalízis egyik lehetséges egyszerű modelljét. Az  $A$  és  $B$  komponensek reakciója  $C$  és  $D$  terméket eredményez. Ezek közül a  $C$  jelű komponens katalizálja  $A$  és  $B$  reakcióját



A katalízis nélküli reakció sebességi egyenlete:

$$v_o = k_o [A][B] \quad (11.3.27)$$

A reakció beindulása után, amikor már a  $C$  katalizátor termék is jelen van, a reakció sémája:



Ennek a folyamatnak a sebességi egyenlete:

$$v_1 = k_1 [A][B][C] \quad (11.3.29)$$

Az  $A$  jelű komponens időbeli változását (fogyását) a következő differenciálegyenletet írja le:

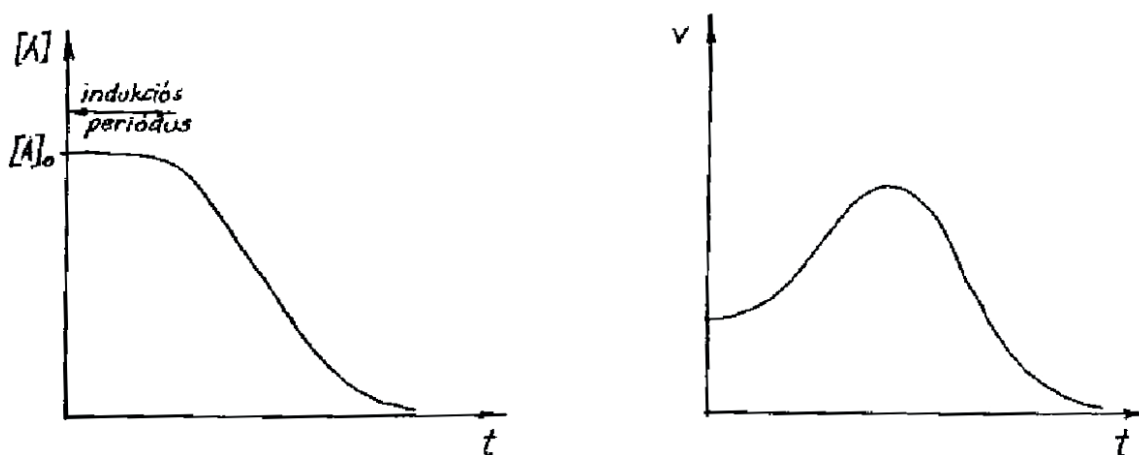
$$v_A = -\frac{d[A]}{dt} = k_o [A][B] + k_1 [A][B][C] = (k_o + k_1 [C])[A][B] \quad (11.3.30)$$

Látható, hogy a fenti sebességi egyenletben a

$$k^* = (k_o + k_1 [C]) \quad (11.3.31)$$

látszólagos sebességi együttható a  $C$  komponens koncentrációjától is függ. Mivel  $C$  a reakció során képződik, így a reakció előrehaladtával a látszólagos sebességi együttható értéke növekszik. A reakció kezdetén, amikor még  $[C]$  igen kicsi, a reakciósebesség is kis érték, ezért a reaktánsok koncentrációja csak igen lassan csökken, a termékek koncentrációja meg igen lassan növekszik. Ez az **indukciós periódus** az autokatalitikus reakciók tipikus jellemzője. Az autokatalitikus folyamatok másik jellegzetessége, hogy a **végtermék** ( $C$ ) **hozzáadása a reakcióelegyhez növeli a reakciósebességet, illetve csökkenti az indukciós periódus hosszát.**

A reakciósebesség mindaddig növekszik, amíg a  $k^*$  látszólagos sebességi együttható növekedését nem kompenzálja az  $[A][B]$  szorzat csökkenése. Ezután a  $v_A$  reakciósebesség már csak csökken. Ezt a kinetikai viselkedést mutatja a 11.3.4-es ábra.



**11.3.4 ábra:** Autokatalitikus reakciók jellegzetes koncentráció – idő és sebesség - idő függése

Az autokatalitikus kémiai reakcióra egy másik példa az arzénessav jodátiókkal történő reakciója, amit **Landolt reakciónak** nevezünk.



A Landolt reakció egy néhány perces indukciós periódus után rendkívüli módon felgyorsul, ahogy azt a 11.3.5 ábra mutatja. Az ábrán látható, hogy a jodátiók koncentrációja az első tíz percben alig változik (indukciós periódus), majd hirtelen drasztikusan lecsökken. Ezzel párhuzamosan a jodid ionok koncentrációja csak a tizedik perc után kezd el növekedni.

Direkt elektronátadás a jodátió és az arzénessav között nem lehetséges, ezért a Landolt reakció a (11.3.29)-es sztöchiometriai egyenlet szerint nem játszódhat le. A reakció mechanizmusának tanulmányozásakor megállapították, hogy a jodátió a jodidionnal lép reakcióba és közti terméként jód keletkezik. (A jód jelenléte keményítővel kimutatható.) Ennek figyelembevételével a (11.3.32)-es sztöchiometriai egyenlet az alábbi két részfolyamatra bontható.



Az arzénessav valójában a jódal lép reakcióba és eközben keletkeznek arzénsav molekulák és jodidionok. A folyamatot a jodidionok katalizálják, mivel a jód felszabadulásához a (11.3.33)-as reakcióra van szükség.

Az autokatalízis kinetikai viselkedésének tanulmányozására vizsgáljuk meg a következő egyszerű kinetikai modellt:



Ennek a reakciónak a sebessége kifejezhető az  $X$ -jelű komponens koncentrációjának változásával:

$$v_a = 2 \cdot \frac{d[X]}{dt} - \frac{d[X]}{dt} = \frac{d[X]}{dt} = k[A][X] \quad (11.3.36)$$

Tételezzük fel, hogy a (11.3.35)-ös reakció - az arzénessav és a jodát reakciójához hasonlóan - két részreakcióra bontható:



Ahol  $Y$  és  $B$  köztitermékek.

A (11.3.36)-os differenciálegyenlet megoldása érdekében induljunk ki abból a feltételezésből, hogy a kezdeti koncentrációkra a következő egyenlőtlenség áll fenn:  $[A]_o \gg [X]_o$ . Jelöljük  $y$ -al az  $A$ -jelű komponens fogyását. Ebben az esetben a sztöchiometriai egyenlet alapján írhatjuk, hogy

$$[A] = [A]_o - y \quad (11.3.39)$$

$$[X] = [X]_o + y \quad (11.3.40)$$

A (11.3.36)-os sebességi egyenletet átírhatjuk az  $y$  változó segítségével.

$$v_a = \frac{d[X]}{dt} = \frac{dy}{dt} = k([A]_o - y)([X]_o + y) \quad (11.3.41)$$

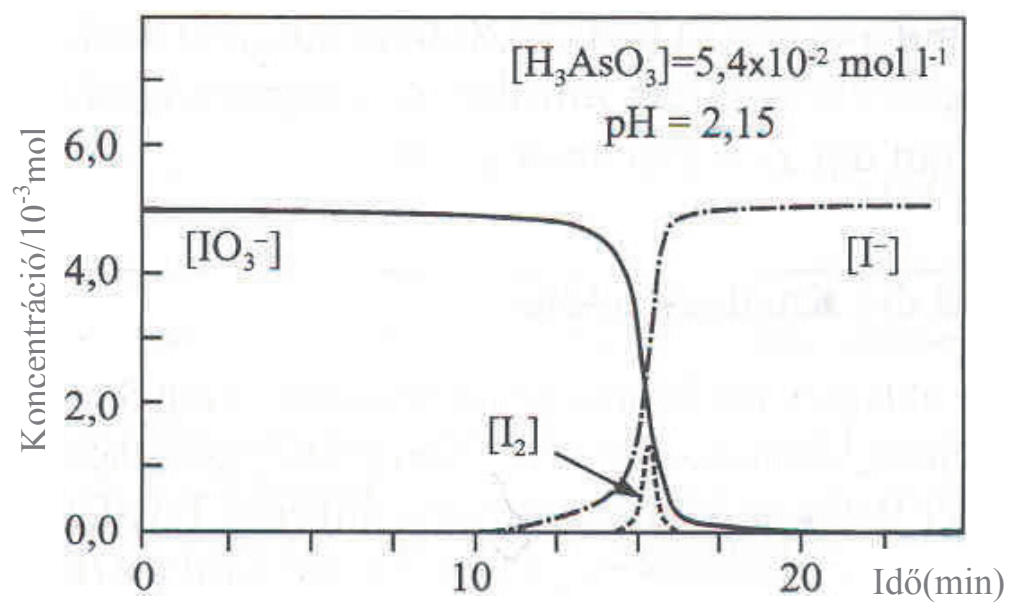
Ennek a differenciálegyenletnek a megoldása:

$$y(t) = [X]_o \cdot \frac{e^{akt} - 1}{1 + b \cdot e^{akt}} \quad (11.3.42)$$

ahol a konstansok jelentése:

$$a = ([A]_o + [X]_o) \quad b = [X]_o / [A]_o \quad (11.3.43)$$

Az itt tárgyalt modell jellegében visszaadja a 11.3.5 ábrán látható kinetikai viselkedést az  $[A] = [IO_3^-]$ ,  $[X] = [I^-]$  és  $y = [I_2]$  megfeleltetéssel.



**11.3.5 ábra:** A Landolt reakcióban résztvevő komponensek koncentrációjának időbeli változása

### 11.3.3 Enzimreakciók kinetikája

Az enzimek, vagy más néven biokatalizátorok az életfontosságú biokémiai folyamatok sebességét növelő anyagok. Az élő szervezetben enzimek sokasága szabályozza a biokémiai folyamatokat. A legfontosabb enzimek a hidrolitikus reakciókat katalizáló hidrolázok, a redoxireakciókat katalizáló oxidázok, valamint a tripszin, lipáz és kataláz. Az enzimek katalitikus hatásának fő jellegzetessége a nagyfokú szelektivitás, ami azt jelenti, hogy adott enzim csak meghatározott kémiai természetű anyaggal, a szubsztrátummal lép kapcsolatba. Az enzim-szubsztrát kapcsolódás kémiaiilag meghatározott részen, az ún. aktív centrumon történik meg. A tapasztalatok szerint ugyanaz az enzim katalizálja az oda- és visszairányuló folyamatokat is, így az enzimreakciók a megfordítható reakciókra vonatkozó kinetikai tulajdonságokat is mutatják.

Tekintsük az enzimhatásnak azt a legegyszerűbb modelljét, amely két egymást követő lépésből áll. Az első lépésben az  $E$ -vel jelölt enzim az  $S$ -sel jelölt szubsztrátummal  $ES$  jelű enzim-szubsztrát komplexet képez. Ez a komplexképződés megfordítható folyamat. A reakció második lépésében az  $ES$  komplex  $T_e$  jelű termékre és szabad enzimre bomlik. A folyamat sematikus egyenlete a következő:



A termék keletkezésének sebességét, ami a  $v_e$  enzimreakció sebessége, az alábbi differenciálegyenletet írja le:

$$v_e = \frac{d[T_e]}{dt} = k_3 [ES] \quad (11.3.46)$$

Az enzim - szubsztrát komplex koncentrációjának időbeli változását a képződés és a bomlás sebességének összegéből kaphatjuk meg. A komplex keletkezésének sebessége (11.3.44)-es egyenlet alapján:

$$\left. \frac{d[ES]}{dt} \right|_{\text{keletkezés}} = k_1 [E][S] \quad (11.3.47)$$

A bomlási folyamat két irányban történhet meg. A komplex a (11.3.44)-es kémiai egyensúly miatt visszaalakulhat enzimmé és szubsztráttá, vagy a (11.3.45)-ös egyenlet alapján termék keletkezhet belőle. A bomlási kinetika e két reakció sebességének összege:

$$\left. \frac{d[ES]}{dt} \right|_{\text{bomlás}} = -(k_2 + k_3)[ES] \quad (11.3.48)$$

Jelentősen megkönnyíti a leírást, ha feltételezzük, hogy a reakció során az enzim - szubsztrát koncentrációja állandó (kvázi-stacionárius vagy kvázi steady-state), azaz a képződés és a

bomlás sebessége gyakorlatilag megegyezik. Ennek a stacionárius állapotnak a feltételét a fenti két sebességi egyenlet összegzéséből kapjuk meg:

$$[ES]_{st} = \frac{[E][S]}{(k_2 + k_3)} = \frac{[E][S]}{K_M} \quad (11.3.49)$$

A fenti összefüggésben a három sebességi állandót egyetlen állandóba vontuk össze.

$$K_M = \frac{(k_2 + k_3)}{k_1} \quad (11.3.50)$$

A  $K_M$  koncentráció dimenziójú mennyiséget **Michaelis állandó**nak nevezzük.

A sztöchiometriai egyenlet alapján írhatjuk, hogy az enzimkoncentrációra minden időpillanatban fenn áll az alábbi egyenlőség:

$$[E] = [E]_o - [ES]_{st} \quad (11.3.51)$$

ahol  $[E]_o$  a kezdeti enzimkoncentrációt jelöli. A fenti egyenletet (11.3.46)-ba helyettesítve, majd átrendezve kapjuk, hogy

$$[ES]_{st} = [E]_o \frac{[S]}{[S] + K_M} \quad (11.3.52)$$

Ha az enzimreakció sebességét a termék keletkezésének sebességével jellemezzük, akkor ez a (11.3.46)-os és a (11.3.52)-es egyenletek összevonásával adódik

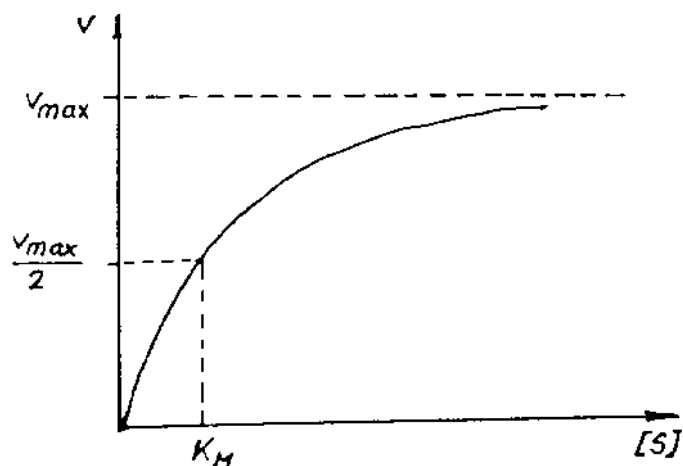
$$v_e = \frac{k_3 [E]_o [S]}{K_M + [S]} \quad (11.3.53)$$

A fenti összefüggést az enzimreakciók **Michaelis-Menten-féle** sebességi egyenletének nevezik. Ebből kiolvasható, ha a szubsztrát koncentrációt minden határon túl növeljük ( $[S] \rightarrow \infty$ ), akkor a reakciósebesség véges határértékhez, a  $v_{\max} = k_3 [E]_o$  maximális reakció sebességhez tart. A (11.3.53)-as sebességi egyenletet a maximális sebességgel is kifejezhetjük:

$$v_e = v_{\max} \frac{[S]}{K_M + [S]} \quad (11.3.54)$$

A fenti egyenletből kiolvasható, hogy a szubsztrát koncentráció növelésével – kis koncentrációknál ( $[S] \ll K_M$ ) – a sebesség közel lineárisan növekszik. Nagy koncentrációknál ( $[S] \gg K_M$ ) a sebesség, elérvén a maximális sebességet, tovább már nem változik. Az enzimreakciókra e jellegzetes reakciósebesség – szubsztrát koncentráció összefüggést a 11.3.6 ábra mutatja.





**11.3.6 ábra:** Az enzimreakció sebességének függése a szubsztrát koncentrációtól a Michaelis-Menten kinetika alapján.

A  $K_M$  Michaelis állandó jelentését is kiolvashatjuk a (11.3.54)-es sebességi egyenletből. A Michaelis állandó az a szubsztrát koncentráció, amelynél a reakciósebesség a maximális sebességnek éppen a fele ( ha  $[S] = K_M$  , akkor  $v_e = v_{\max} / 2$  ).

Az átalakulás gyorsaságát jellemző kinetikai paraméterek ( $v_{\max}$  és  $K_M$  ) kísérleti meghatározásához célszerű linearizálni a (11.3.54)-es egyenletet:

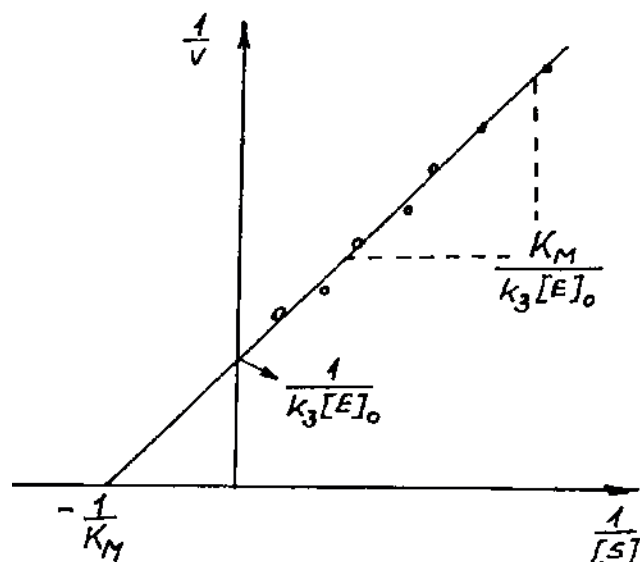
$$\frac{1}{v_e} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]} \quad (11.3.55)$$

Ezt az ábrázolási módot **Lineweaver-Burke** diagramnak nevezik. Eszerint, ha a reakciósebesség reciprokát ábrázoljuk az  $[S]$  szubsztrát koncentráció reciprokának függvényében, akkor olyan egyenest kapunk, amelynek iránytangenséből a  $K_M / v_{\max}$  hányados, az  $1/[S] = 0$  helyen vett tengelymetszetéből  $1/v_{\max}$  , az  $1/v_e = 0$  helyhez tartozó tengelymetszetből pedig a  $-1/K_M$  határozható meg. A linearizált kinetikai egyenletet a 11.3.7 ábra mutatja.

A legtöbb enzim Michaelis állandója  $10^{-1}$  és  $10^{-7}$  M értékek közé esik. A Michaelis állandó ismeretében meg tudjuk mondani, az enzim kötőfokát, azaz azt, hogy egy enzim átlagosan hány szubsztrát molekulát köt meg. A kötőfok (10.4.2)-es definíciója alapján ugyanis

$$Y = \frac{[ES]}{[E] + [ES]} = \frac{[S]}{[S] + K_M} = \frac{v_e}{v_{\max}} \quad (11.3.56)$$

**Az enzim kötőfoka a reakciósebesség és a maximális sebesség hányadosa.**



**11.3.7 ábra:** A Michaelis-Menten kinetikai egyenlet Lineweaver-Burke diagramja

Abban az esetben, ha Michaelis állandóban szereplő sebességi állandók viszonya olyan, hogy teljesül a  $k_2 \gg k_3$  egyenlőtlenség, azaz az  $ES$  komplex bomlása sokkal gyorsabb, mint a termék keletkezése, ebben a határesetben:  $K_M \approx k_2 / k_1$ . A két sebességi állandó hányadosa pedig nem más, mint az  $ES$  komplex disszociációs állandója (lásd. (11.3.44)-es összefüggés). Ez azt is jelenti, hogy minél nagyobb a Michaelis állandó értéke, annál gyengébb az enzim és szubsztrát közötti kölcsönhatás. Ha teljesül a  $[S] \ll K_M$  feltétel, akkor (11.3.50) alapján elsőrendű reakciót kapunk,  $k^* = k_3 [E]_0 / K_M$  látszólagos sebességi együtthatóval.

### 11.3.4 Heterogén kémiai reakciók kinetikája és a kontakt katalízis

A kémiai átalakulások igen jelentős hányadánál a reaktánsok, a köztitermékek, illetve a végtermékek nincsenek egyazon fázisban. Gondoljunk például a fémek oxidációjára, vagy savakban (lúgokban) történő oldódására. Ezeknél a heterogén folyamatoknál a kémiai átalakulás a fázisok érintkezésénél, a határfelületen játszódik le. A heterogén kémiai folyamat olyan többlépéses sorozatos (konszekutív) reakciónak tekinthető, amelyben a főbb lépések a következők:

A) A reagáló anyagoknak el kell jutni a reakciózónába, a fázisok érintkező határfelületére. Ez diffúzió, vagy konvekció útján történhet meg.

B) A határfelületen végbemegy a kémiai átalakulás.

C) A reakciótermékeknek el kell távozni a felületről valamelyik fázis (általában a fluid fázis) belseje felé. Új fázis keletkezése esetén pedig a fázis mennyisége (kiterjedése) növekszik.

A folyamat bruttó sebességét a részfolyamatok közül a leglassúbb határozza meg. Ez lehet a diffúzió<sup>1</sup> vagy a kémiai reakció sebessége.

A heterogén fázisú reakciók kinetikája nem jellemezhető a homogén reakcióra vonatkozó a 11.1 Táblázatban megadott sebességi kifejezésekkel, mivel a határfelületen lejátszódó reakcióknál a sebesség arányos az érintkező fázisok közös felületének nagyságával. A (11.1.7)-es sebességi definícióból következik, hogy a reakcióban résztvevő bármely komponensek mennyiségének időbeli változása arányos az érintkező fázisok közös  $A_s$  felületével és a kémiai reakció  $v$  sebességével:

$$\frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} = A_s \cdot v \quad (11.3.57)$$

A kémiai reakció sebességét a reaktánsok felületi koncentrációja határozza meg. Jellemezzük ezt a  $\Theta_i$  **felületi borítottsággal**. Ennek értéke 0 és 1 között változhat. A  $\Theta_i = 0$  azt jelenti, hogy az  $i$ -edik komponens egyáltalán nem található meg a felületen, a  $\Theta_i = 1$  esetén pedig a felület teljes mértékben borított ezzel a komponenssel. A reakció sebességét a  $k_h$  sebességi együttható és a komponensek felületi borítottságának a szorzata adja meg.  $A + B \rightarrow C$  típusú reakciónál a sebesség:

$$v = k_h \cdot \Theta_A \Theta_B \quad (11.3.58)$$

Heterogén kémiai reakcióknál nagy szerepe van az anyag-transzportnak, mivel a reaktánsoknak el kell jutni a felületre, a képződő termékeknek meg el kell hagyni azt. A

---

<sup>1</sup> A diffúziót a 12.2 fejezetben tárgyaljuk

teljes folyamat olyan egymást követő lépésekből áll, amelynek első eleme az adszorpció, amit a kémiai átalakulás követ, majd a komponenseknek deszorpcióval kell eltávozni a felületről.



Az átalakulás sebességét a leglassúbb részfolyamat sebessége határozza meg.

Vizsgáljuk meg az alábbi gáz reakciót, amely csak a felületen megy végbe:



A reakciósebesség a (11.3.57)-es és (11.3.58)-as egyenletek alapján:

$$-\frac{dn_A}{dt} = k_h \cdot A_s \cdot \Theta_A \quad (11.3.60)$$

Ha feltételezzük, hogy a  $B$  jelű termék azonnal elhagyja a felületet, azaz nem adszorbeálódik, akkor  $\Theta_A$  meghatározásához az adszorpció és a deszorpció kinetikáját kell figyelembe venni. Tételezzük fel, hogy mind az adszorpció  $v_{adsz}$ , mind pedig a deszorpció  $v_{desz}$  sebessége nagyobb, mint a kémiai reakció  $v$  sebessége ( $v_{adsz} \gg v \ll v_{desz}$ ). Ekkor a felületi borítottságot az adszorpciós egyensúly határozza meg. A 9. fejezetben megadtuk az adszorpciós egyensúly feltételét. A felületi borítottság nyomástól való függése a (9.1.26)-as összefüggés alapján:

$$\Theta_A = \frac{K_{ad} \cdot p_A}{1 + K_{ad} \cdot p_A} \quad (11.3.61)$$

Ahol  $p_A$  a reaktáns parciális nyomása a gázfázisban. Az átalakulás sebessége (11.3.60) alapján:

$$-\frac{dn_A}{dt} = A_s \frac{k_h K_{ad} \cdot p_A}{1 + K_{ad} \cdot p_A} \quad (11.3.62)$$

Vegyük észre, hogy a katalitikus reakció sebessége éppúgy telítési görbe szerint változik a reaktáns koncentrációjának ( $p_A$  parciális nyomásának) növelésével, mint az enzimreakciók sebessége a szubsztrát koncentráció növelésével. A  $p_A$  parciális nyomása növelésével – kis nyomásoknál ( $1 \gg K_{ad} \cdot p_A$ ) – a sebesség közel lineárisan növekszik, nagy nyomásoknál ( $1 \ll K_{ad} \cdot p_A$ ) a sebesség elérve a  $v_{max} = k_h$ -as maximális sebességet, tovább már nem változik. A reakció zérusrendűvé válik.

Ha mind a reaktáns, mind pedig a képződő termék adszorbeálódik a felületen, akkor a fenti kinetikai egyenleteket módosítani kell. A módosítás lényege, hogy

megváltozik a felületi borítottság kifejezése. Ebben az esetben (11.3.61) helyett írhatjuk, hogy

$$\Theta_A = \frac{K_{ad,A} \cdot p_A}{1 + K_{ad,A} \cdot p_A + K_{ad,B} \cdot p_B} \quad (11.3.63)$$

Ahol  $p_B$  a termék parciális nyomása a gázfázisban és  $K_{adsz,B}$  a termék adszorpciós egyensúlyára jellemző állandó. A reakció sebessége a (11.3.60)-as összefüggés szerint:

$$-\frac{dn_A}{dt} = k_h A_s \cdot \frac{K_{ad,A} \cdot p_A}{1 + K_{ad,A} \cdot p_A + K_{ad,B} \cdot p_B} \quad (11.3.64)$$

A fenti összefüggésből kiolvasható, hogy a  $B$ -jelű termék képződése, majd az adszorpciós rétegben maradása lassítja a reakciót. A lassítás mértéke annál nagyobb, minél nagyobb  $K_{adsz,B}$ , azaz minél jobban kötődnek a termék molekulák a felülethez. Az is kiolvasható a fenti egyenletből, hogy ha  $K_{ad,B} \cdot p_B \gg 1 + K_{ad,A} \cdot p_A$ . Ekkor a sebességi egyenlet  $v = k_h A_s (K_{ad,A} / K_{ad,B}) \cdot p_A \cdot p_B^{-1}$  alakú, ami azt jelenti, hogy a termékre vonatkozó részrend negatív.

Most vizsgáljuk meg kétféle gázfázisú komponens felületi reakcióját.



Tételezzük fel, hogy az összes komponens adszorbeálódik a felületen. A reakció sebessége az  $A$ -jelű komponens fogyásával kifejezve (11.3.58)-as összefüggés alapján:

$$-\frac{dn_A}{dt} = A_s k_h \Theta_A \Theta_B \quad (11.3.66)$$

Ha az összes komponens adszorbeálódik, akkor a felületi borítottságokat az alábbi két kifejezés adja meg:

$$\Theta_A = \frac{K_{ad,A} \cdot p_A}{1 + K_{ad,A} \cdot p_A + K_{ad,B} \cdot p_B + K_{ad,C} \cdot p_C + K_{ad,D} \cdot p_D} \quad (11.3.67)$$

$$\Theta_B = \frac{K_{ad,B} \cdot p_B}{1 + K_{ad,A} \cdot p_A + K_{ad,B} \cdot p_B + K_{ad,C} \cdot p_C + K_{ad,D} \cdot p_D} \quad (11.3.68)$$

Ahol  $p_C$  és  $p_D$  a termékek parciális nyomása a gázfázisban és  $K_{adsz,C}$  és  $K_{adsz,D}$  a termékek adszorpciós egyensúlyára jellemző állandók.

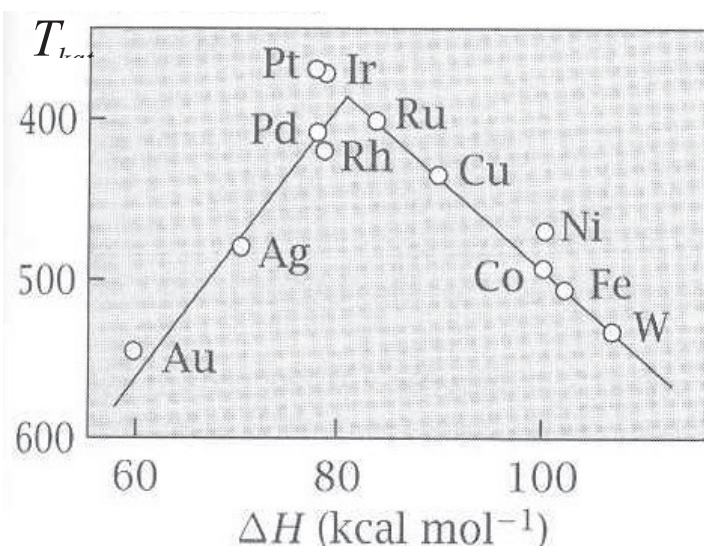
A bimolekuláris felületi reakció sebessége (11.3.66)-ös összefüggés alapján:

$$-\frac{dn_A}{dt} = k_h A_s \frac{K_{ad,B} K_{ad,B} p_A p_B}{(1 + K_{ad,A} \cdot p_A + K_{ad,B} \cdot p_B + K_{ad,C} \cdot p_C + K_{ad,D} \cdot p_D)^2} \quad (11.3.69)$$

A fenti összefüggés analízise azt mutatja, ha az  $A$  komponens kivételével az összes többi komponens nyomását állandó értéken tartjuk, akkor a sebesség  $p_A$  növelésével maximumon megy át.

A heterogén kémiai reakciók közül kiemelten fontos a **heterogén katalízis**, vagy más néven a **kontakt katalízis**. Ipari fontosságú heterogén katalitikus reakció a kéndioxid oxidálása vanádium-pentoxid katalizátor jelenlétében kéntrioxiddá, vagy a Haber - Bosch féle ammóniaszintézis *vas-oxid* katalizátor alkalmazásával.

A legkülönbözőbb heterogén katalitikus folyamatok közös vonása az, hogy a reakcióba nem lépő szilárd fázisú katalizátor a reaktánsok számára olyan aktív helyeket biztosít, ahol a reakció végbemegy. A legjobb szilárd fázisú katalizátorok azok az anyagok, amelyek az adszorpció során a gáz halmazállapotú reaktáns molekulákat sem túl erősen, sem pedig túl gyengén kötik meg. Ezt az elvet **Sabatier<sup>2</sup>-elvnek** nevezik a szakirodalomban. Érvényessége enzimreakciókra is kiterjed.



**11.3.7 ábra:** A katalitikus aktivitás függése az adszorpciós hőtől. Az ábrán  $T_{kat}$  az azonos reakciósebességhez tartozó hőmérsékleteket mutatja. [3]

Az enzimek is akkor működnek legjobban, ha nem túl erősen, de nem is túl gyengén kötődnek.

A kötés erősségét az adszorpciós hővel lehet jellemezni. A 11.3.7-es ábra mutatja a Sabatier-elv érvényességét a hangyasav dehidrogénezési reakciójánál.

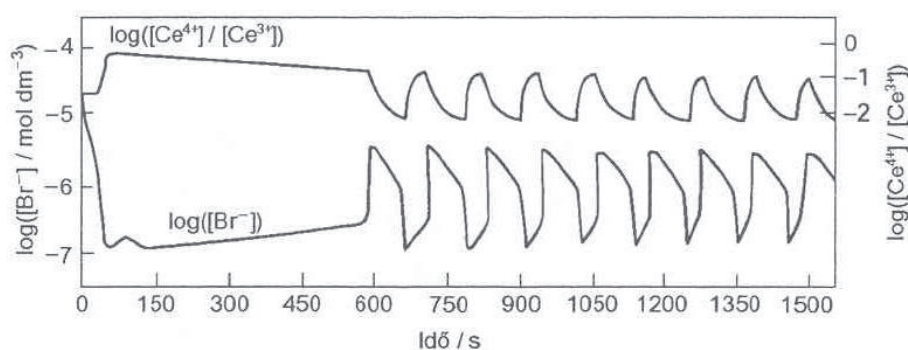
<sup>2</sup> P. Sabatier (1854 -1941) francia kémikus, aki 1912- ben kapott Nobel-díjat a katalízis terén elért eredményeiért.

### 11.3.5 Periodikus és kaotikus reakciók

Az eddigiek során csak olyan reakciókkal foglalkoztunk, amelyekben a kiindulási komponensek koncentrációja az idő függvényében monoton csökkent, a termékeké pedig monoton növekedett. Egyedül a sorozatos reakciók közti termékénél láttunk nem monoton koncentrációváltozást (lásd pl. a 11.2.4. ábrán a *B* komponens időbeli változását). Több olyan reakció is ismert, amelynél valamelyik komponens koncentrációja az időben nem monoton viselkedést mutat, növekszik, majd csökken és ez a váltakozó viselkedés tovább folytatódik. Ha e komponens koncentráció - idő görbéjén szabályos időközönként minimumok és maximumok váltják egymást, akkor **oszcillációs kémiai reakció**ról beszélünk. Az oszcilláció bár nem gyakori, de régóta ismert kémiai jelenség. Új fázis képződésével járó heterogén kémiai folyamatoknál gyakran tapasztalunk oszcillációs viselkedést. Pl. a foszfor gázfázisú oxidációját vízgőz jelenlétében periodikus felvillanások kísérik, vagy a gyengén megsavanyított ezüst-nitrát oldatba mártott ezüst- és vaselektrodok között áram- és feszültség oszcilláció tapasztalható. Sokáig tartotta magát az a nézet, hogy az oszcillációs jelenségekért fizikai hatások a felelősek, mert a koncentrációban mutatkozó periodikus változást ellentétben állónak vélték a termodinamika II. főtételeivel. A homogén oszcillációs reakciók kutatásában az igazi áttörést a citromsav kénsavas közegbeli és Ce(IV)/Ce(III)-ionokkal katalizált bromátos oxidációjának tanulmányozása jelentette. A reakció során az oldat színe a katalizátor oxidált és redukált állapotára jellemző sárga és színtelen állapotok között hosszantartóan oszcillál. Ennek a reakciónak ma már számos változata ismert. Ezek közül a legtöbbet vizsgálta az, amelyben a citromsavat malonsavval helyettesítjük.



A szakirodalom ezt a rendszert nevezi **Belouszov<sup>1</sup>-Zsabotyinszkij reakciónak**. Ennek mechanizmusát **Field, Kőrös és Noyes** derítették fel bizonyítva azt, hogy oszcilláció *csak* kémiai folyamatok eredményeként is kialakulhat. A 11.3.8 ábra mutatja a  $Br^-$ , a  $Ce^{4+}$  és  $Ce^{3+}$  ionok koncentrációját az idő függvényében.



**11.3.8 ábra:** Periódikus koncentrációváltozás a **B-Z** reakcióban [14]

<sup>1</sup> Belouszov szovjet kémikusnak a kémiai oszcillációról 1951-ben írt közleményét nem fogadták el közlésre, csak 1958-ban Zsabotyinszkij alapvető fontosságú munkái nyomán válhatott ismertté.

A röviden csak **B-Z**-nek nevezett reakció részletes mechanizmusa és az oszcilláció eredete igen bonyolult. Ennek ismertetése helyett bemutatunk néhány olyan mechanizmust, amely alkalmas a koncentrációs oszcilláció vizsgálatára. Még 1910-ben írta le az amerikai kémikus **Lotka**, az  $A \rightarrow P$  típusú reakció alábbi sémáját:



Ha az  $A$  jelű reaktánst folyamatosan pótoljuk a folyamat során úgy, hogy annak koncentrációja mindvégig  $[A]_o$  maradjon és az  $Y$ - jelű komponens kis mennyiségben kezdetben is jelen legyen, akkor a sebességi együtthatók megfelelő megválasztása esetén a reakció nem egyszerűen autokatalitikus, ahogy azt a (11.3.72)-es részreakció mutatja, hanem periodikus. Fejezzük ki a reakciósebességet az  $X$  és  $Y$  komponens koncentrációjának változásával:

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1 [A]_o [X] - k_2 [X][Y] \quad (11.3.74)$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = k_2 [X][Y] - k_3 [Y] \quad (11.3.75)$$

Jelöljük a stacionárius állapothoz tartozó koncentrációkat  $[X]_{st}$ -el és  $[Y]_{st}$ -al. Vizsgáljuk meg a fenti kinetikai viselkedést a stacionárius állapot közelében. Ekkor a két komponens pillanatnyi koncentrációja:  $[X] = [X]_{st} + x(t)$  valamint  $[Y] = [Y]_{st} + y(t)$ . A sebességi egyenletekben szereplő koncentrációkat kifejezhetjük az  $x$  és  $y$  változókkal.

$$\frac{d[X]}{dt} = \frac{dx}{dt} = -k_2 [X]_{st} y \quad (11.3.76)$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = \frac{dy}{dt} = k_2 [Y]_{st} x \quad (11.3.77)$$

Képezzük a (11.3.76)-as differenciálegyenlet idő szerinti második deriváltját:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -k_2 [X]_{st} \frac{dy}{dt} \quad (11.3.78)$$

A fenti két egyenlet összevonásával kapjuk, hogy



$$\frac{d^2x}{dt^2} = -k_2^2 [X]_{st} [Y]_{st} x = -k_{oszc}^2 \cdot x \quad (11.3.79)$$

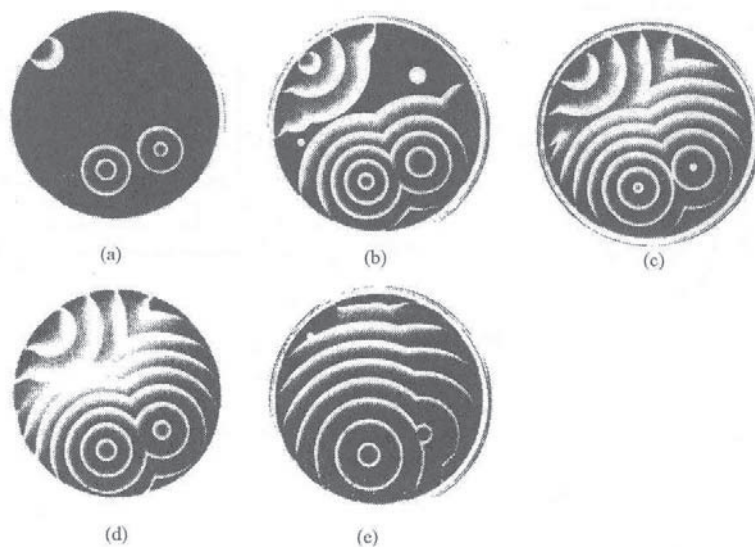
Ahol  $k_{oszc}^2 = k_2^2 [X]_{st} [Y]_{st}$ . A fenti másodrendű differenciálegyenlet a megoldása

$$x(t) = x_o \cos(k_{oszc} \cdot t) \quad (11.3.80)$$

Hasonló periodikus koncentráció ingadozást kapunk az  $Y$  jelű komponensre is.

Nem ismerünk olyan valóságos kémiai reakciót, amely a Lotka-Volterra féle mechanizmus szerinti csillapítás nélküli koncentrációs oszcillációt mutat. Ez a modell azonban jó alapot ad arra, hogy kémiai realitásokat figyelembe vevő módosításaival a kémiai oszcillációs mechanizmusokat megértsük.

Nemcsak időbeli, hanem térbeli periodicitások is kialakulhatnak. Ha a  $B-Z$  reakciót Petri-csészében, vagy más lapos edényben tanulmányozzuk úgy, hogy közben felülről figyeljük a színek változását, akkor a vörös színű oldatrétegben kék színű gyűrűk terjedése figyelhető meg. **Kémiai hullámfront** halad végig az oldaton, ahogy annak néhány pillanatát mutatja az alábbi ábra.



**11.3.9 ábra:** Kémiai hullámok a  $B-Z$  reakcióban

## 11.4 A reakció rendűségének és sebességi együtthatójának kísérleti meghatározása

A reakciókinetika egyik alapfeladata az, hogy meghatározza a reakciósebességnek a rendszer fizikai állapotától és összetételétől való függését. Az összetételtől való függésre a komponensek részrendje, valamint a reakció bruttó rendje ad felvilágosítást. Kémiai reakciók kinetikai vizsgálatánál általában az összetétel időbeli változását követik, majd az így kapott koncentráció - idő görbéket elemzik. A továbbiakban először azt mutatjuk meg, hogyan lehet a sebességi egyenletben szereplő változók számát csökkenteni.

Tekintsük a következő általános reakciót:



ahol  $\nu_A$ ,  $\nu_B$ ,  $\nu_C$  és  $\nu_T$  a megfelelő komponens sztöchiometriai együtthatóit jelentik. A folyamatra vonatkozó általános sebességi egyenletet a következő alakban írjuk fel:

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma \quad (11.4.2)$$

Célunk a kitevők értékének meghatározása. A koncentráció-változók ( $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$ ) számát az elegyösszetétel alkalmas megválasztásával csökkenthetjük. Ha a reaktánsokat a sztöchiometriai egyenletnek megfelelő ekvivalens mennyiségben reagáltatjuk, például a kezdeti koncentrációk alábbi megválasztásával

$$\frac{1}{\nu_A} [A]_0 = \frac{1}{\nu_B} [B]_0 = \frac{1}{\nu_C} [C]_0 \quad (11.4.3)$$

akkor a (11.4.2)-es általános sebességi egyenlet a következőképpen egyszerűsödik:

$$v = k \left( \frac{\nu_B}{\nu_A} \right)^\beta \left( \frac{\nu_C}{\nu_A} \right)^\gamma [A]^{\alpha+\beta+\gamma} = k^* [A]^{\alpha+\beta+\gamma} \quad (11.4.4)$$

ahol a  $k^*$  látszólagos sebességi együttható értéke.

Ezzel a módszerrel a koncentráció-változók számát egyre csökkentettük. Természetesen ez a változó nemcsak az  $A$  jelű anyag koncentrációja lehet, hanem  $B$ -é vagy  $C$ -é is.

A változók számát másképpen is csökkenthetjük. Ha pl. az  $A$  komponens mellett az összes reaktánst nagy feleslegben alkalmazzuk, akkor  $B$  és  $C$  jelű komponensek koncentrációja az átalakulás során gyakorlatilag nem változik,  $[B] \approx [B]_0$ , és  $[C] \approx [C]_0$ . A (11.4.2)-es sebességi egyenletet ekkor a következőképpen írhatjuk fel:

$$v = k [B]_0^\beta [C]_0^\gamma \cdot [A]^\alpha = k^* [A]^\alpha \quad (11.4.5)$$

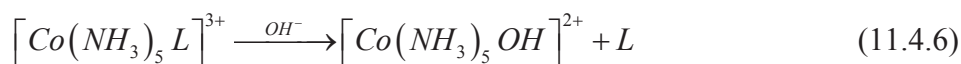
Most a  $k^*$  látszólagos sebességi állandó:  $k^* = k [B]_0^\beta [C]_0^\gamma$ . A feleslegben alkalmazott reakciópartnerekkel az eredetileg  $\alpha + \beta + \gamma$  rendű reakciót  $\alpha$  rendűre csökkentettük. Természetesen a feleslegben adott komponensre nézve más választásunk is lehet, így analóg módon a  $B$ -re, ill.  $C$ -re vonatkozó részrendeket is meghatározhatjuk.

A fenti két példa világosan mutatja, hogy a bruttó rend és a részrend meghatározásához elégséges egyetlen komponens koncentrációjának időbeli változását követni. A továbbiakban mi is ezt az utat követjük.

A rendűség, illetve a részrend meghatározására kifejlesztett módszereket két nagy csoportra oszthatjuk. A **differenciál-módszerek** lényege az, hogy a koncentráció – idő görbékből numerikus vagy grafikus differenciálással meghatározzuk az időderiváltak értékét, majd ezekből a reakciósebességet. Ezután az összetartozó reakciósebesség - koncentráció értékek ismeretében megkeressük a kinetikai egyenlet formáját és paramétereit. A módszer hátránya, hogy a kisebb-nagyobb mérési hibák a differenciálásnál jelentős pontatlanságot eredményezhetnek. Az **integrál-módszerek** jellemzője, hogy a feltételezett sebességi egyenletet integráljuk, majd az eredményül kapott koncentráció - idő függvényeket vetjük össze a kísérleti adatokkal. E módszer általános alkalmazását megnehezíti az, hogy a sebességi egyenletek csak egyszerűbb esetekben integrálhatók zárt alakban. Mindkét módszernél fontos a komponensek vagy valamelyik komponens időbeli változásának a nyomon követése. Ez a kísérleti munka, amely a minőségi és mennyiségi kémiai elemzésből áll, nagy pontosságot igényel. A koncentrációváltozás követése lényegében analitikai feladat. Ha a reakció sztöchiometriája pontosan ismert, és a reakció jelentős mennyiségű köztitermék képződése nélkül játszódik le, akkor elegendő csak az egyik komponens fogyását vagy képződését követni az időben, hiszen a sztöchiometriai egyenlet útján adott a többi reakciópartner koncentrációjának időbeli változása.

A klasszikus kémiai elemzés módszereit csak lassú reakciók esetében alkalmazhatjuk, mivel az elemzési időnek sokkal rövidebbnek kell lennie annál az időtartamnál, ami alatt további lényeges koncentrációváltozás következik be. Ha erre nincs lehetőség, akkor a reakciót hűtéssel, hígítással, valamely reakciópartner vagy a katalizátor eltávolításával, inhibitor adagolásával le kell állítani, majd ezt követheti az összetétel meghatározása.

Előnyösebb a koncentrációváltozás valamely fizikai-kémiai módszerrel történő folyamatos nyomon követése. Elvben minden olyan mérőmódszer szóba jöhet, amelynél a mért mennyiség és valamely komponens koncentrációja között egyértelmű kapcsolat van. Gyakran alkalmaznak optikai és elektrokémiai módszereket. Pl. a reakciót követhetjük a megfelelő hullámhosszon mért abszorbancia változásával, vagy potenciometrikusan valamilyen ionszelektív elektród segítségével. Különösen előnyös valamely fizikai mennyiség időbeli változásának nyomon követése elsőrendű reakcióknál, mert ebben az esetben nem szükséges az abszolút koncentrációk ismerete. Legyen erre példa a  $[Co(NH_3)_5 L]^{3+}$  típusú kobalt komplex hidrolízise, ahol a ligandum  $L = (CH_3)_2 SO$  dimetil-szulfoxid. A hidrolízis folyamata során dimetil-szulfoxid szabadul fel.



A dimetil-szulfoxid képződése az adszorbanciát növeli. Ennek növekedése arányos a kobalt-komplex koncentrációjának csökkenésével. Jelöljük a reakció kezdetén az adszorbanciát  $F_o$ -al, valamint a hidrolízis teljes lezajlása után ennek értékét  $F_\infty$ -el. A kobalt komplex kezdeti koncentrációja az abszorbanciák különbségével arányos, azaz:

$$[Co(NH_3)_5 L]^{3+}_o = C_\lambda \cdot (F_\infty - F_o) \quad (11.4.7)$$

ahol  $C_\lambda$  hullámhossztól függő arányossági tényező. A reakció folyamán minden  $t$  időben fennáll, hogy

$$\left[Co(NH_3)_5L\right]_t^{3+} = C_\lambda \cdot (F_\infty - F_t) \quad (11.4.8)$$

ahol  $F_t$  a  $t$  időben mért adszorbananciát jelöli. Ha a fenti arányosságokat behelyettesítjük az elsőrendű reakció kinetikáját leíró (11.1.30)-as egyenletbe, akkor az eredmény:

$$\ln(F_\infty - F_t) = -kt + \ln(F_\infty - F_o) \quad (11.4.9)$$

A fenti összefüggésből látható, hogy a  $k$  sebességi együttható meghatározásához nincs szükség a  $C_\lambda$  konstans értékének ismeretére. Az  $\ln(F_\infty - F_t)$  mennyiséget ábrázolva az idő függvényében olyan egyenest kapunk, amelynek meredeksége megadja a sebességi együttható negatívját. Hasonlóképpen járhatunk el, ha nem az adszorbananciát mérjük, hanem például az optikai forgatóképesség-, vagy a vezetőképesség változásával követjük a reakciót. Ezt a módszert elsőrendűtől különböző reakcióknál is alkalmazhatjuk, de ezeknél az eseteknél a  $C_\lambda$  arányossági tényező ismeretére is szükség van. Ezt legegyszerűbben kalibrációval határozhatjuk meg.

### 11.4.1 A rendűség meghatározása a sebességi egyenletből

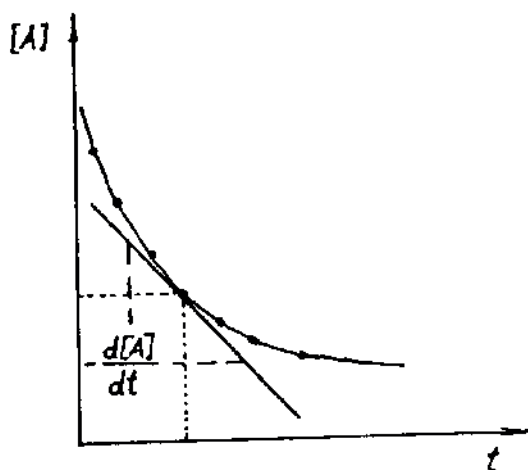
Kísérletekkel határozzuk meg a (11.4.5)-ös sebességi egyenlettel jellemzett reakció rendűségét.

$$v = \frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha \quad (11.4.10)$$

Ahol  $\alpha$  - a körülményektől függően - lehet a bruttó-, vagy részrend is.

A kísérletileg meghatározott koncentráció-időfüggésből grafikus- vagy numerikus differenciálással határozzuk meg különböző  $[A]_1, [A]_2, [A]_3 \dots [A]_i \dots [A]_n$  koncentrációkhoz tartozó érintők iránytangensét, ahogy azt a 11.4.1. ábra mutatja. Ezek megadják a  $\left. \frac{d[A]}{dt} \right|_{[A]_i}$  differenciálhányadosokat, amelyekből az  $i$ -edik koncentrációhoz tartozó

reakciósebesség számítható:  $v_i = \frac{1}{\nu_A} \left. \frac{d[A]}{dt} \right|_{[A]_i}$ .



**11.4.1 ábra:** A reakciósebesség meghatározása érintő módszerrel.

Az így kapott  $v_i = f([A]_i)$  adatokat a rendezzük táblázatba úgy, hogy  $\alpha$ -nak különböző értéket adva fejezzük ki a sebességi együtthatót a (11.4.10)-es sebességi egyenletből az alábbi módon:

$$k_i = v_i / [A]_i \quad (11.4.11)$$

Például ha  $\alpha = 2$ , akkor  $k_i = v_i / [A]_i^2$ . A kísérleti adatok ilyen elrendezését mutatja a 11.4.1 táblázat. Ha az összes  $d[A]/dt$  és  $[A]_i$  értékpárhoz képezzük különböző  $\alpha$  értéknél kiszámított alábbi hányadost

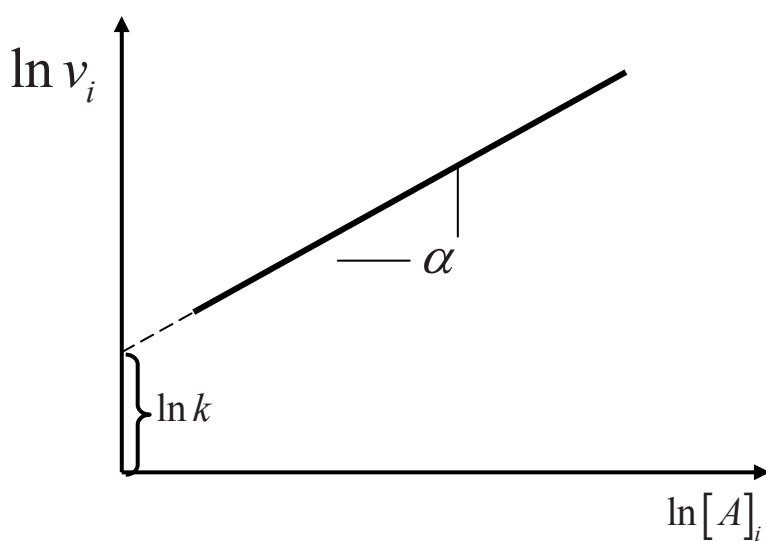
$$k_i = \frac{1}{\nu_A [A]_i^\alpha} \left. \frac{d[A]}{dt} \right|_{[A]_i} \quad (11.4.12)$$

és ennek értékét vizsgáljuk a koncentráció függvényében, úgy  $k$ -ra csak akkor kapunk állandó (illetve az átlagérték körül ingadozó) értéket, ha az általunk választott  $\alpha$  megegyezik a rendűséggel. Minden más esetben  $k_1, k_2, k_3, \dots, k_i$ , határozott változást mutat a koncentráció függvényében.

**11.4.1 Táblázat:** A sebességi együttható értéke különböző rendűséget feltételezve.

	$k_1$	$k_2$	$k_i$
0	$\frac{1}{\nu_A} \left. \frac{d[A]}{dt} \right _{[A]_1}$	$\frac{1}{\nu_A} \left. \frac{d[A]}{dt} \right _{[A]_2}$	$\frac{1}{\nu_A} \left. \frac{d[A]}{dt} \right _{[A]_i}$
1	$\frac{1}{\nu_A [A]_1} \left. \frac{d[A]}{dt} \right _{[A]_1}$	$\frac{1}{\nu_A [A]_2} \left. \frac{d[A]}{dt} \right _{[A]_2}$	$\frac{1}{\nu_A [A]_i} \left. \frac{d[A]}{dt} \right _{[A]_i}$
2	$\frac{1}{\nu_A [A]_1^2} \left. \frac{d[A]}{dt} \right _{[A]_1}$	$\frac{1}{\nu_A [A]_2^2} \left. \frac{d[A]}{dt} \right _{[A]_2}$	$\frac{1}{\nu_A [A]_i^2} \left. \frac{d[A]}{dt} \right _{[A]_i}$
3	$\frac{1}{\nu_A [A]_1^3} \left. \frac{d[A]}{dt} \right _{[A]_1}$	$\frac{1}{\nu_A [A]_2^3} \left. \frac{d[A]}{dt} \right _{[A]_2}$	$\frac{1}{\nu_A [A]_i^3} \left. \frac{d[A]}{dt} \right _{[A]_i}$

Egy másik lehetőséget ad a rendűség meghatározására a (11.4.10)-es egyenlet logaritmusos ábrázolása.



**11.4.2 ábra:** A rendűség meghatározása a (11.4.13)-as egyenlet alapján

$$\ln \left( \frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} \right) = \ln \nu_i = \ln k + \alpha \ln [A]_i \quad (11.4.13)$$

Ha a reakció a (11.4.10)-es kinetikai egyenlet szerint megy végbe, akkor olyan egyenest kapunk, amelynek meredeksége megadja a rendűséget a tengely metszete pedig a sebességi együttható logaritmusát, ahogy azt a 11.4.2 ábra mutatja.

### 11.4.2 A kezdeti sebesség módszere

A kémiai reakciók kezdetén a  $t = 0$  időpontban a  $v_0$  kezdősebesség (11.4.10)-es összefüggés szerint a következő:

$$v_o = k [A]_o^\alpha \quad (11.4.14)$$

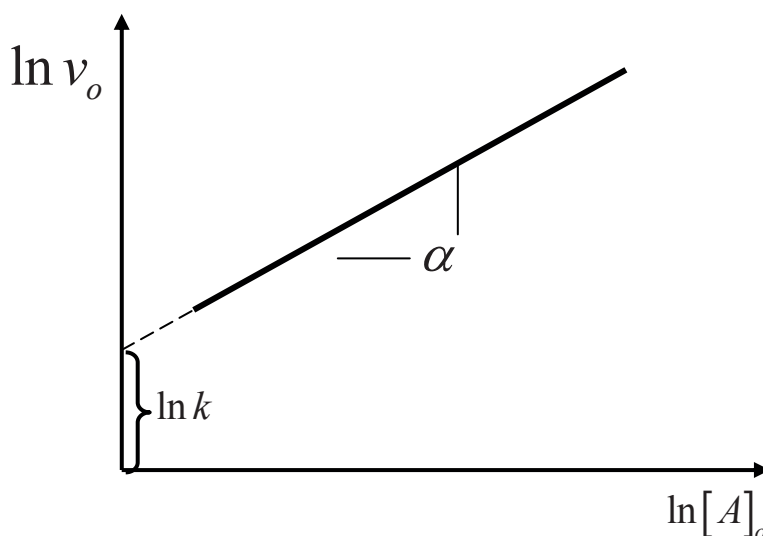
A kezdeti sebességet legegyszerűbben úgy határozhatjuk meg, hogy megmérjük a kiindulási komponens koncentrációváltozását a reakció kezdeti (rövid)  $t$  időintervallumában, és a  $\frac{d[A]}{dt}$  differenciálhányadost a  $\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$  differenciahányadossal helyettesítjük.

$$v_o = \frac{1}{\nu_A} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \bigg|_{t \rightarrow 0} \quad (11.4.15)$$

Ekkor megkapjuk az  $[A]_o$  kiindulási koncentrációhoz tartozó kezdeti sebességet. Ha most egy másik kísérlet során  $[A]_o$  értékét megváltoztatjuk, akkor változik  $v_0$  értéke is. Az összetartozó  $v_0 \leftrightarrow [A]_o$  adatokból a (11.4.14)-es egyenlet logaritmusát véve kapjuk

$$\ln v_o = \ln k + \alpha \ln [A]_o \quad (11.4.16)$$

és meghatározhatjuk  $\alpha$  értékét. Ehhez ábrázoljuk  $\ln v_o$ -t az  $\ln [A]_o$  függvényében, ahogy azt a 11.4.3 ábra mutatja. Az egyenes meredeksége a rendűséget, tengelymetszete pedig a sebességi állandó logaritmusát adja meg.



**11.4.3 ábra:** A rendűség meghatározása a kezdeti sebességek alapján



Megjegyezzük, hogy ez a viszonylag egyszerű módszer csak akkor használható, ha a reakció kezdeti ideje pontosan ismert, továbbá olyan érzékeny analitikai módszer áll rendelkezésünkre, amely lehetővé teszi igen kis koncentrációváltozás pontos követését.

Ezt a módszert gyakran használják akkor, amikor a termék is befolyásolja a sebességet, pl. megfordítható reakcióknál, ahol a bruttó sebesség nem írható le a (11.4.10)-es egyenlettel, kivéve a reakció kezdetét, amikor még a terméknek nincs észrevehető hatása. Egy másik fontos alkalmazási terület a részrend-meghatározás. Sokszor nem lehet valamelyik komponenst nagy feleslegben alkalmazni (pl az ára miatt) és a sztöchiometrikus kiindulás sem megfelelő. Ilyenkor a legjobb módszer olyan különböző összetételű elegyből kiindulni, ahol a különbség kizárólag annak a komponensnek a koncentrációja, amelynek a részrendjét kívánjuk vizsgálni.

### 11.4.3 A kémiai relaxáció módszere

Az élő- és élettelen természetben igen gyakran találkozunk olyan kémiai átalakulásokkal, amelyek igen gyorsan, esetenként a másodperc tört része alatt játszódnak le. Ezen átalakulások nyomon követése, mechanizmusuk felderítése speciális kísérleti technikákat igényel. Ezek közül a két leggyakrabban alkalmazott módszerrel, a **relaxációs módszerekkel** és az x-edik fejezetben ismertetett **gyorsáramlásos módszerekkel** foglalkozunk részletesebben.

A relaxáció módszere az igen gyors megfordítható reakciók kinetikájának tanulmányozására alkalmas. Azon alapszik, hogy az egyensúly kismérvű megzavarása után a koncentrációk exponenciális módon csengenek le, (relaxálnak) az egyensúlyi értékük felé. A reaktív rendszert az egyensúlyi helyzetéből leggyakrabban a hőmérséklet, vagy a nyomás hirtelen megváltoztatásával mozdítják ki. Az egyensúlyi állapotból történő kimozdításnak (perturbációnak) két fő típusát különböztethetjük meg:

- egyszeri gyors perturbáció, amelyet a **hőmérséklet**, a **nyomás** vagy **elektromos tér** hirtelen megváltoztatása okozhat (11.5.1. ábra),
- periodikus perturbáció, amelyet **szinuszos ultrahang**, vagy **periodikus elektromos térerősség változás** idézhető elő (11.5.4. ábra).

Igen gyors hőmérséklet-változtatás pl. úgy érhető el, hogy a rendszert feltöltött kondenzátor lemezei közé helyezzük, majd a kondenzátort kisütjük. Ez a folyamat  $10^{-6}$  s idő alatt a feltöltött kondenzátor energiájától függő mértékű hőmérséklet-emelkedést idéz elő.

A nyomással olyan egyensúlyokat befolyásolhatunk, amelyeknél a reakció mólszám változással jár. Ebben az esetben móltörtekkel kifejezett egyensúlyi állandó függ a nyomástól. Változásának iránya a (10.6.26)-os összefüggés szerint  $\Delta \nu$  mólszám változás előjelétől függ.

$$\left( \frac{\partial \ln K_x}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta_r V_m}{RT} \quad (11.4.17)$$

A gyors nyomásváltoztatásnak számos technikai akadálya van. A jelenleg létező technikákkal  $50 \mu\text{s}$  - os idő intervallum alatt  $100 - 200 \text{ bar}$  nyomásváltozást lehet megvalósítani.

Elektrolit rendszereknél az egyensúlyi állandót elektromos tér alkalmazásával is befolyásolni lehet. A **Wien-effektus** szerint ionreakciók az egyensúlyi állandóját az  $E$  elektromos térerősség befolyásolja. Az alábbi reakció esetén



a hatás:

$$\left( \frac{\partial \ln K_x}{\partial |E|} \right)_T = \frac{|z_A \lambda_A - z_B \lambda_B|}{(\lambda_A + \lambda_B)} \cdot \frac{|z_A z_B| e^3}{8\pi \epsilon_0 \epsilon (k_B T)^2} \quad (11.4.19)$$

ahol  $z_A$  és  $z_B$  az ionok töltésszáma,  $\lambda_A$  és  $\lambda_B$  ezek mobilitása,  $e$  az elektron töltése,  $\varepsilon_0$  a vákuum permeabilitása és  $\varepsilon$  a közeg relatív permeabilitása. Mérhető változás eléréséhez legalább  $\sim 100 \text{ kV/cm}$  nagyságú elektromos térre van szükség.

Az ismertetett hatások következtében a rendszer egyensúlyi állapota megváltozik, ami maga után vonja a komponensek koncentrációjának megváltozását is. Egyszeri perturbáció hatásra az új egyensúlyi beállásnak kinetikáját a reakcióban résztvevő valamelyik komponens koncentráció-változásának időfüggéséből határozhatjuk meg. A koncentrációváltozás nagysága, amit  $\Delta x(t)$  -el jelölünk, exponenciális függvény szerint cseng le.

$$\Delta x(t) = \Delta x_{\max} \cdot e^{-t/\tau} \quad (11.4.20)$$

A változás gyorsaságára a  $\tau$  **relaxációs idő**ből következtethetünk. Ez megadja azt az időt, ami alatt a kezdeti  $\Delta x_{\max}$  kitérés az  $e$ -ad részére csökken. A relaxációs idő a sebességi együtthatókat tartalmazza a rendűségtől függően más és más formában, ahogy azt a 11.4.2 Táblázat mutatja.

### 11.4.3.1 Perturbáció hatása

Példaként vizsgáljuk meg a következő reakciót az egyensúlyi állapot közelében.

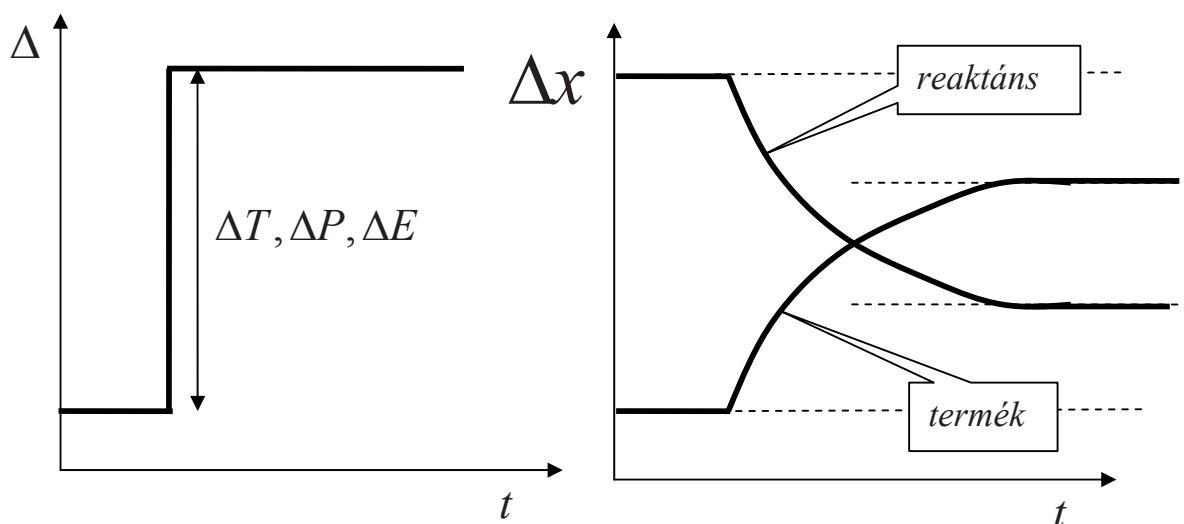


Az  $A$  jelű reaktáns koncentrációjának változására írhatjuk, hogy

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][B] - k_2[C] \quad (11.4.22)$$

Jelöljük az egyensúlyi koncentrációkat  $[A]_e$ ,  $[B]_e$  és  $[C]_e$ -vel.

Ha valamely külső hatással kimozdítjuk a rendszert az egyensúlyi helyzetéből, akkor a koncentrációk megváltoznak.



**11.4.4 ábra:** A hirtelen perturbáció hatása a kémiai egyensúlyra.  $x$  az egyensúlyi összetételtől való eltérést jelöli.

Jelöljük  $\Delta x$ -szel az  $A$  komponens "koncentráció kitérésének" nagyságát:

$$\Delta x = [A] - [A]_e \quad (11.4.23)$$

A reakció sztöchiometriája miatt ugyanez az összefüggés érvényes a többi komponens koncentrációjának megváltozására is.

$$\Delta x = [B] - [B]_e \quad \text{és} \quad \Delta x = [C]_e - [C] \quad (11.4.24)$$

Mivel az egyensúlyi koncentrációk függetlenek az időtől, ezért a (11.4.22)-es sebességi egyenletet  $\Delta x$  segítségével is felírhatjuk:

$$-\frac{d(\Delta x)}{dt} = k_1 \left( ([A]_e + \Delta x)([B]_e + \Delta x) \right) - k_2 ([C]_e - \Delta x) \quad (11.4.25)$$

Ezt átrendezve kapjuk, hogy

$$-\frac{d(\Delta x)}{dt} = k_1 [A]_e [B]_e - k_2 [C]_e + k_1 ([A]_e + [B]_e) \Delta x + k_2 \Delta x + k_1 (\Delta x)^2 \quad (11.4.26)$$

Mivel az egyensúlytól való eltérés kicsi ( $\Delta x \ll [A]_e + [B]_e$ ), ezért az  $(\Delta x)^2$ -es tag elhanyagolható a többi tag mellett. Használjuk ki, a kémiai egyensúly  $d[A]/dt = 0$  feltételét, amiből az egyensúlyi koncentrációk közötti kapcsolat következik:

$$k_1 [A]_e [B]_e = k_2 [C]_e \quad (11.4.27)$$

A (10.4.27)-es egyenletet (10.4.26)-os összefüggésbe helyettesítve, a négyzetes tag elhanyagolásával  $x$  változására kapjuk, hogy

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = -k_1 \Delta x ([A]_e + [B]_e + k_2 / k_1) \quad (11.4.28)$$

Célszerű az állandókat összevonni a következő módon:

$$\tau = \frac{1}{k_1 ([A]_e + [B]_e) + k_2} \quad (11.4.29)$$

Ezt figyelembe véve a kinetikai egyenlet

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = -\frac{\Delta x}{\tau} \quad (11.4.30)$$

Ahol a  $\tau$  relaxációs idő azt az időt jelenti, ami ahhoz kell, hogy a  $t = 0$  kezdeti  $\Delta x_{\max}$  maximális értékéről az  $e$ -ad részre, azaz  $\Delta x/e$ -re csökkenjen. A relaxációs idő (11.4.29) szerint tartalmazza a sebességi együtthatókat és az egyensúlyi koncentrációkat.

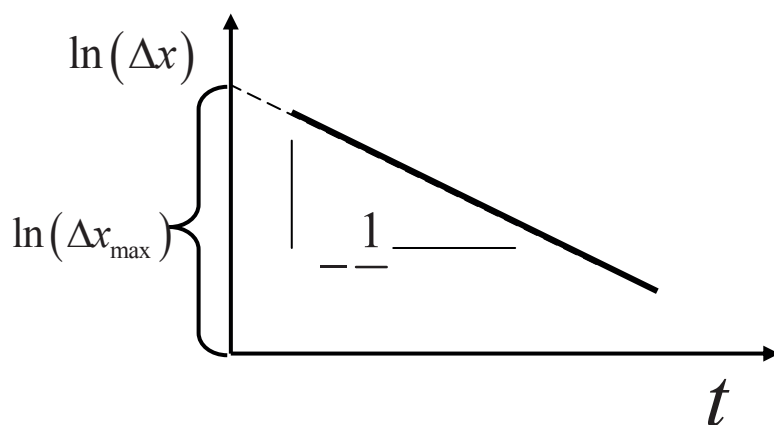
A reakciókinetikai paraméterek megismerése érdekében először a relaxációs időt kell meghatározni. A (11.4.30)-as differenciálegyenlet megoldása után az eredmény:

$$\Delta x = \Delta x_{\max} \cdot e^{-t/\tau} \quad (11.4.31)$$

A relaxációs időt az összetartozó  $\Delta x - t$  adatokból határozhatjuk meg a fenti egyenlet logaritmikus alakjának felhasználásával:

$$\ln(\Delta x) = \ln(\Delta x_{\max}) - \frac{t}{\tau} \quad (11.4.32)$$

Az  $x$  kitérés logaritmusát az idő függvényében ábrázolva olyan egyenest kapunk, amelynek iránytangense a relaxációs idő negatív reciprokát, tengelymetszete meg a maximális kitérés logaritmusát adja meg, ahogy az a 11.4.5 ábrán látható.

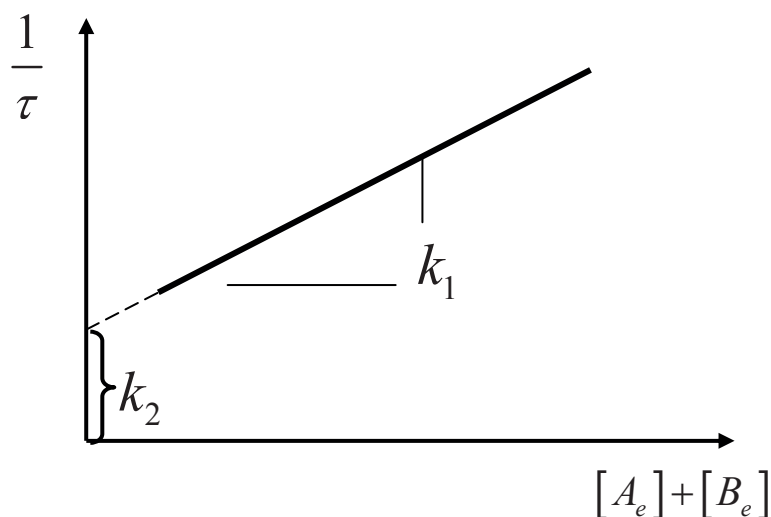


**11.4.5 ábra:** A relaxációs idő meghatározásának grafikus módszere

Ha több különböző egyensúlyi elegyet vizsgálunk, akkor az egyensúlyi összetételek, valamint a hozzájuk tartozó relaxációs idők ismeretében meghatározhatjuk a sebességi együtthatókat. Ehhez célszerű a (11.4.29)-es egyenletet a koncentrációk függvényében linearizálni.

$$\frac{1}{\tau} = k_1 ([A]_e + [B]_e) + k_2 \quad (11.4.33)$$

Ha a relaxációs idő reciprokát az egyensúlyi koncentrációk összegének a függvényében ábrázoljuk, akkor olyan egyenest kapunk, amelynek meredeksége  $k_1$ -et, tengelymetszete pedig  $k_2$ -t adja meg. Ezt mutatja a 11.4.6 ábra.



**11.4.6 ábra:** A (11.4.21)-es típusú reakciók sebességi együtthatóinak meghatározása a relaxációs időkből.

A kémiai relaxáció módszer előnye, hogy a megzavart rendszer új egyensúlyi állapotának elérése - a rendűségtől és a mechanizmustól függetlenül - mindig a (11.4.31)-es kinetikai egyenlettel írható le. Az egyes reakciókban megmutatkozó különbségek a relaxációs idő kifejezésében nyilvánulnak meg. A következő táblázatban néhány jellegzetes reakciótípushoz tartozó relaxációs időt adjuk meg.

**11.4.2 Táblázat:** A relaxációs idő és a sebességi együtthatók kapcsolata különböző típusú egyensúlyra vezető kémiai folyamatoknál. A  $k_1$  jelöli a felső-,  $k_2$  pedig az alsó nyíl irányába mutató folyamatok sebességi együtthatóját.

Reakció típus	Relaxációs idő
$A \rightleftharpoons B$	$\frac{1}{k_1 + k_2}$
$A \rightleftharpoons B + C$	$\frac{1}{k_1 + 2k_2[B]_e}$ $[C]_e = [B]_e$
$A + B \rightleftharpoons C$	$\frac{1}{k_1([A]_e + [B]_e) + k_2}$
$2A \rightleftharpoons A_2$	$\frac{1}{4k_1[A]_e + k_2}$
$A + B \rightleftharpoons C + D$	$\frac{1}{k_1([A]_e + [B]_e) + k_2([C]_e + [D]_e)}$
$A + B + C \rightleftharpoons D$	$\frac{1}{k_1([A]_e[B]_e + [A]_e[C]_e + [B]_e[C]_e) + k_2}$

Gyors periodikus koncentrációváltozást lehet elérni hanghullámokkal (lásd. 4.1.2 fejezet) és periodikusan változó elektromos térrel. A hanghullám periodikusan változó hullámhegyek és hullámvölgyek sorozata. Két szomszédos hullámhegy vagy hullámvölgy közötti időbeli különbség egy ciklus, azaz egy rezgés. A  $\nu$  frekvencia ad felvilágosítást arról, hogy mennyi a rezgések (ciklusok) száma egy másodperc alatt. Az átlagos emberi fül számára hallható hangok frekvenciája 20 és 20000 Hz között van. Az ultrahang frekvencia tartománya 20 kHz és 100 MHz közé esik.

Ultrahang hatására a nyomás, és ezzel együtt a koncentrációk is periodikusan változnak a besugárzott helyen.

$$P = P_o \sin(\varpi t) \quad (11.4.34)$$

ahol  $\varpi = 2\pi\nu$  a körfrekvencia. A nyomás változás dinamikája a hang  $\nu$  frekvenciájától függ. Ha ez éppen egybe esik a relaxációs időből származó frekvenciával, akkor a rendszer a hang energiáját nagyobb mértékben nyeli el, mint más frekvenciák esetén. Ebből következik, hogy a relaxációs időt a hangelnyelés frekvencia függéséből is meg lehet határozni. A maximális elnyeléshez tartozó frekvencia adja meg a relaxációs időt. Ezzel a technikával a  $10^{-5}$  és  $10^{-9}$  s közé eső relaxációs időket lehet meghatározni.

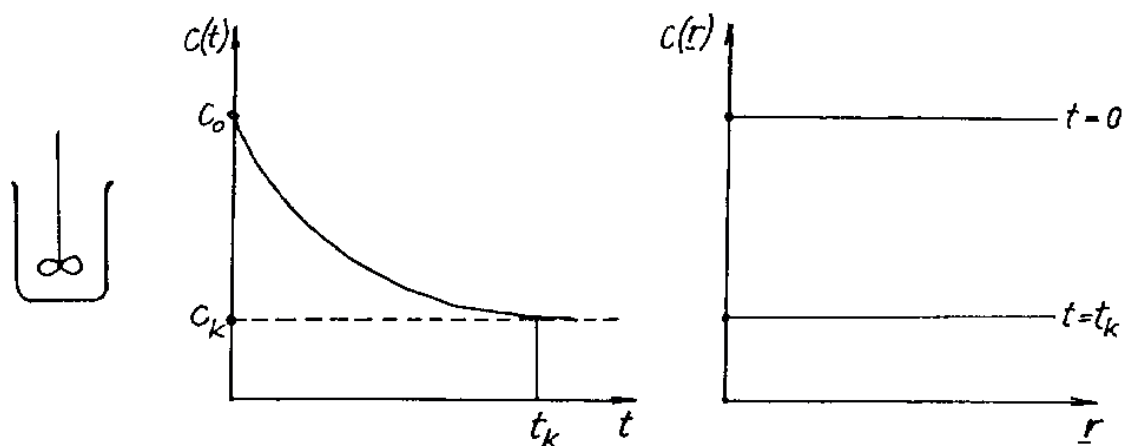
## 11.5 Álló és áramló közegben alkalmazott kísérleti módszerek, reaktorok

A kémiai reakciók rendkívül változatos körülmények között mehetnek végbe. Laboratóriumban legtöbbször elszigetelt vagy zárt reaktív rendszert vizsgálunk sztatikus körülmények között. Ez utóbbi azt jelenti, hogy a reagáló anyagok bizonyos mennyiségeit elegyítjük az adott térfogatú reakcióedényben. A kémiai reakció a teljes anyagmennyiség megváltozása nélkül játszódik le. Általában ezt az utat követjük reakciómechanizmusok felderítésénél vagy kismennyiségű anyagok előállításánál.

Azt a kémiai egységet, amelyben a reakciót vizsgáljuk, **reaktornak** nevezzük. A komponensek áramlása szerint megkülönböztethetünk **szakaszos-** és **folyamatos** reaktorokat.

A reaktorokat a résztvevő fázisok alapján is csoportosíthatjuk. Eszerint megkülönböztetünk homogén rendszereket, ahol a reakcióközeg egyetlen (folyadék vagy gáz) fázisból áll, és heterogén vagy többfázisú rendszereket, ahol legalább két fázis van jelen.

A szakaszos reaktorba (ilyen például a lombik) betöltjük a reagáló anyagokat, jól összekeverjük, majd adott ideig a reakció körülményei között (mely lehet adiabatikus vagy izoterm) tartjuk. A reakció előrehaladása során a komponensek koncentrációja az időben folytonosan változik, de az intenzív keverés miatt a reaktor minden pontján azonos, ahogy azt a 11.5.1 ábra mutatja



11.5.1 ábra: Szakaszos reaktorban a koncentráció az idő ( $t$ ) és hely ( $r$ ) függvényében

A  $c_0$  kezdeti koncentráció (reaktáns esetében) fokozatosan csökken a reakció előrehaladása során a  $c_k$  értékig. Mivel a szakaszos reaktor a kémiai folyamat során anyagra nézve zárt, a koncentrációk időbeli változásából egyértelműen következtethetünk a kémiai folyamat sebességére, valamennyi sebességi egyenletet használhatjuk.

Az eddig tárgyalt kinetikai problémák mind szakaszos reaktorra vonatkoznak, vagy reaktor típustól függetlenek.

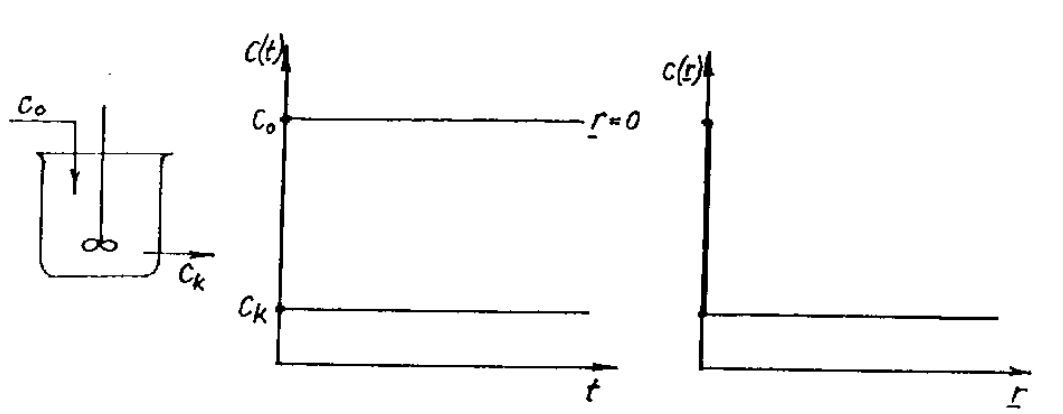
A folyamatos üzemű reaktoroknál a kémiai átalakulás mellett még figyelembe kell venni a reaktánsok be- és a termékek kilépő áramlását. A bonyolult viszonyok tanulmányozását megkönnyíti a stacionárius eset. **Stacionáriusnak**, más szóval állandósult állapotúnak, vagy steady-statenek nevezzük a **reaktort** akkor, ha bármely kiszemelt pontján az áramló anyag állapothatározói (koncentráció, hőmérséklet) az időben nem változnak. Ez a kikötés a reaktor be- és kilépő pontjaira is vonatkozik. A reaktor indulásakor a stacionárius állapot még nem áll fenn, azt csak fokozatosan közelíti meg. Ezt az átmeneti szakaszt



**tranziens** szakasznak nevezzük. Ebben az állapotban a stacionárius esetre érvényes összefüggések nem alkalmazhatók.

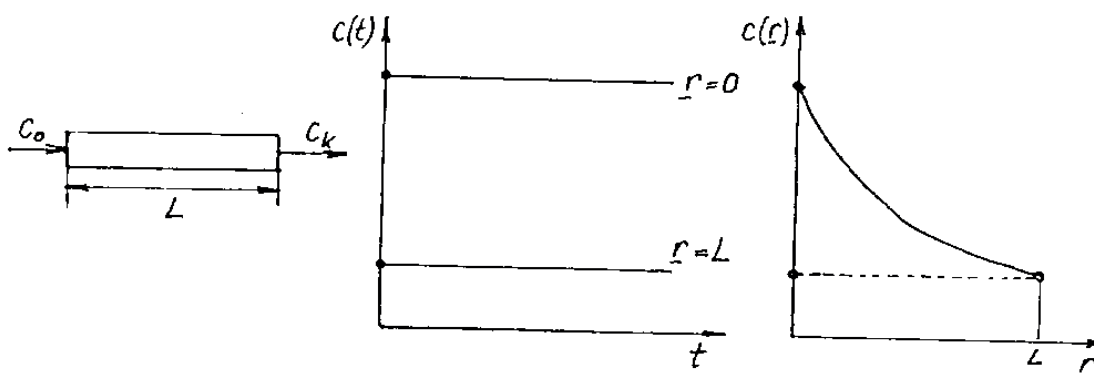
A stacionárius áramlásos reaktorok két nagy csoportját alkotják a **tartályreaktorok** és a **csőreaktorok**.

Az ideális tartályreaktorban a folyamatosan adagolt  $c_o$  töménységű anyag a reakció során tökéletesen elkeveredik, és  $c_k$  kilépő töménységgel hagyja el a rendszert. A reaktorban tehát egy jól meghatározott  $c_o - c_k$  töménységekülönbség és ennek megfelelő konverzió jön létre. A tökéletes keveredés miatt a reaktor minden pontján az időtől függetlenül azonos a koncentráció, ami megegyezik a reaktorból kilépő elegy koncentrációjával, ahogy azt a 11.5.2 ábra mutatja.



**11.5.2 ábra:** Ideális tartályreaktorban a koncentráció az idő és a hely függvényében

A folyamatos üzemű **ideális csőreaktorban** a  $c_o$  töménységű anyag tökéletes keveredése csak a csőirányra merőlegesen valósul meg, hosszirányú keveredés nincs. Ennek következtében a reakció során a töménység a cső hossza mentén folytonosan változik, de bármely pontban az időben állandó, ahogy azt a 11.5.3 ábra mutatja.

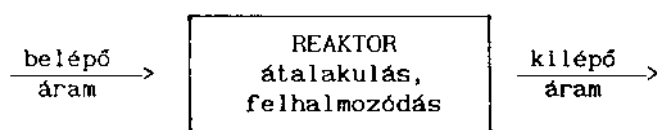


**11.5.3 ábra:** A koncentráció az idő és a hely függvényében ideális csőreaktornál.  
 $L$  a csőreaktor hosszát jelenti

A gyakorlatban olyan megoldásokat is alkalmaznak, amelyek során csak az egyik reaktáns adagolják folyamatosan, és a reakció legvégén távolítják el a terméket a reaktorból. Az is előfordul, hogy a reaktánsokat egyszerre beadagolják a reakció elején, és valamelyik terméket folyamatosan eltávolítják a rendszerből. Az ilyen reaktorokat **félszakaszos** vagy **félfolyamatos reaktoroknak** hívjuk.

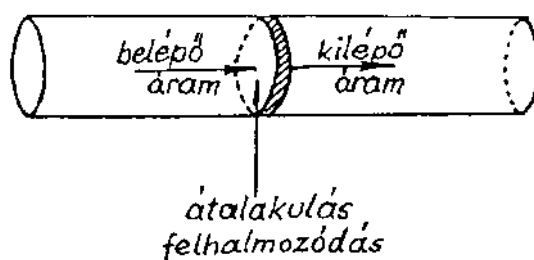
Folyamatos üzemű reaktoroknál a bonyolult viszonyokat a megmaradó mennyiségekre (anyag, energia, impulzus) vonatkozó mérlegegyenletekkel írhatjuk le. A mérlegegyenleteket többféleképpen készíthetjük el.

1.) Ha az áramló anyag állapotváltozó tulajdonságai (hőmérséklet, koncentráció) a helytől függetlenek, mint például az ideális tartályreaktoroknál, akkor a mérlegegyenlet felírása a reaktorba be-, illetve kilépő mennyiségek áramából, valamint a kémiai átalakulásból és felhalmozódásból áll (11.5.4 ábra).



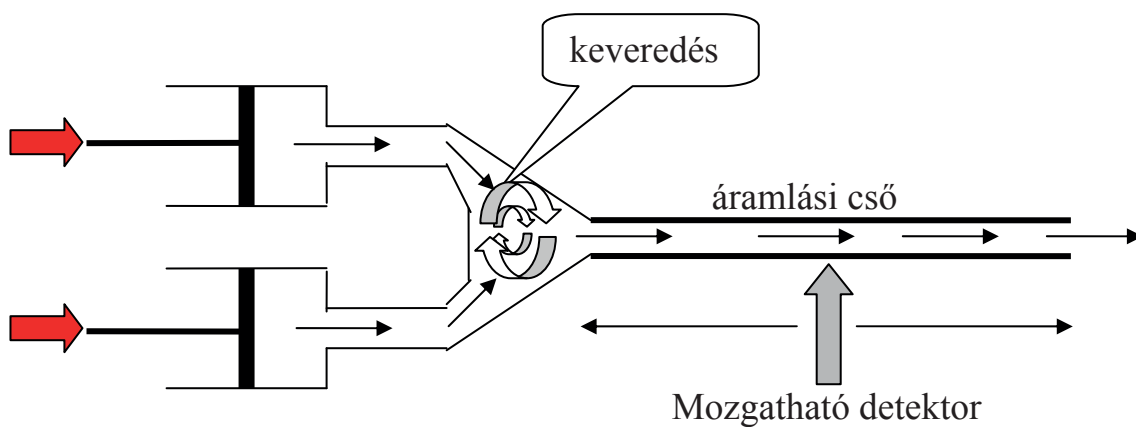
**11.5.4 ábra :**Anyagmérleg meghatározása kevert tartályreaktornál

Ha az áramló anyag állapotváltozó tulajdonságai függenek a helytől, mint pl. az ideális csőreaktornál, akkor a mérlegegyenletet a reaktor egy kiszemelt infinitézimális térfogatelemére írjuk fel, majd ezt a teljes reaktortérfogatra összegezzük (integráljuk) (11.4.5 ábra ábra).



**11.5.5 ábra:** Anyagmérleg meghatározása csőreaktornál

Az áramlási módszereknek két fő típusát különböztethetjük meg: a folyamatos és a megállított áramlási (stopped-flow) technikákat. Ezek gáz- és folyadékfázisú gyors reakciók tanulmányozására egyaránt alkalmasak. Közös vonásuk, hogy a reaktánsokat igen gyors keverés után olyan áramlási csőbe nyomják, amely mentén a komponensek koncentrációja nyomon követhető. Nagy áramlási sebességre azért van szükség, hogy a reaktánsok igen gyors keveredése után a kémiai átalakulás a csőben történjen meg. Az áramlási sebesség a csőben másodpercenként több méter is lehet. A koncentrációk detektálására leggyakrabban olyan optikai módszereket alkalmaznak, amelyeknél a fénykibocsátó és detektáló egység a cső mentén könnyen mozdítható, így a reaktánsok és a termékek koncentrációja a csőszakasz különböző pontjain mérhető. Az áramlási módszernél az idő helyett a cső menti távolságot mérjük. Adott helyen a koncentrációk értéke állandó, így nincs szükség rendkívül gyors mérések végzésére. A hely függvényében meghatározott  $c(r)$  koncentráció adatokból meghatározhatjuk a kinetikai szempontból fontos koncentráció – időfüggéseket  $c(t_r)$ .



**11.5.6 ábra:** Gyorsreakciók kinetikájának mérése folyamatos áramlással

A  $v_{lin}$  lineáris áramlási sebesség és a  $r$  távolság ismeretében ugyanis kiszámítható a  $t_r$  tartozkodási idő. Ugyanezt a mennyiséget kapjuk meg, ha a cső teljes  $V$  térfogatát elosztjuk a  $I_V$  térfogati áramlási sebességgel:

$$t_r = \frac{r}{v_{lin}} = \frac{V}{I_V} \quad (11.5.1)$$

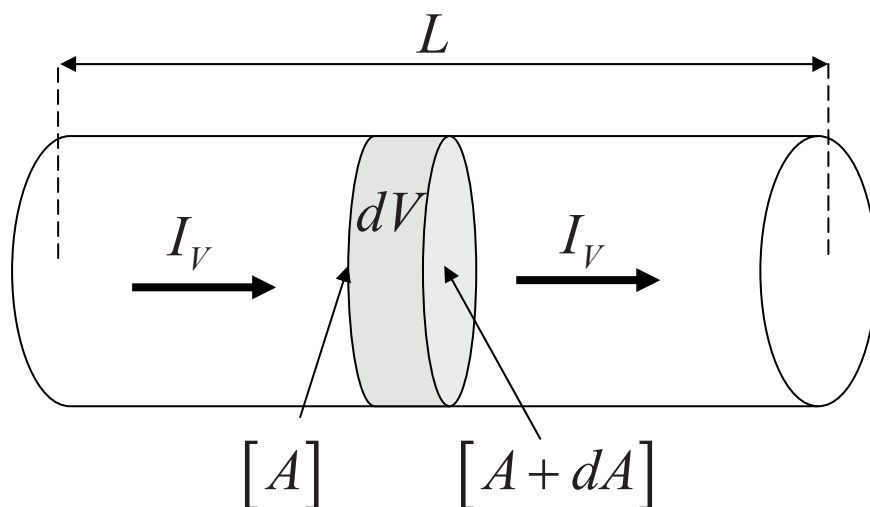
A következőkben először a 11.5.6. ábrán látható folyamatos csőreaktorban lejátszódó folyamatok kinetikájával foglalkozunk.

### 11.5.1 Kinetika folyamatosan áramló csőreaktorban

A továbbiakban vizsgáljunk meg egy  $n$ -edrendű kémiai reakciót folyamatos üzemű ideális csőreaktorban, amelyben a reaktív elegy  $v_{lin}$  lineáris áramlási sebességgel, vagy  $v_{terf}$  térfogatárammal halad az  $L$  hosszúságú csőben. Legyen az elsőrendű reakció az alábbi.



Határozzuk meg, hogyan függ a komponensek koncentrációja a reaktorban a tengely mentén. Válasszunk ki a csőreaktorban egy  $dV$  térfogatelemet úgy, ahogy azt a 11.5.7 ábra mutatja.



**11.5.7 ábra:** Anyagmérleg folyamatos üzemű ideális csőreaktorban.

A reaktorban a reaktáns koncentrációja a haladás  $h$  irányában  $0 \leq h \leq L$  fokozatosan csökken (lásd 11.5.3 ábra). Jelöljük a  $dV$  nagyságú térfogatelembe belépő koncentrációt  $[A]$ -val, míg az abból kilépőt  $[A + dA]$ -val ( $dA$  most negatív). Minden egyes  $dV$  térfogatelemben a reakció a (11.5.2)-es egyenlet alapján  $n$ -edrendű kinetika szerint játszódik le:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^n \quad (11.5.3)$$

Írjuk fel az anyagmérleget:

- A kiszemelt térfogatelembe belépő  $A$  jelű komponens mennyiségét megkapjuk, ha a  $I_V$  áramlási sebességet megszorozzuk a koncentrációval:  $I_V \cdot [A]^n$ .
- Az elreagált reaktáns anyagmennyiség a reakciósebesség és a  $dV$  térfogat szorzata adja meg:  $k \cdot [A] \cdot dV$ .
- A kilépő anyagmennyiség meghatározásához az áramlási sebességet és a kilépő oldat koncentrációját kell összeszorozni.  $(I_V \cdot [A + dA])$ .

Ezek után írjuk fel az anyagmérleget:

$$I_V [A] = k \cdot [A]^n \cdot dV + I_V \cdot [A + dA] \quad (11.5.4)$$

Ezt átrendezve kapjuk, hogy

$$I_V \cdot d[A] = -k \cdot [A]^n \cdot dV \quad (11.5.5)$$

A differenciálegyenlet megoldása érdekében rendezzük át fenti összefüggést:

$$\int_{[A]_o}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^n} = - \int_0^V \frac{k}{I_V} \cdot dV \quad (11.5.6)$$

Elsőrendű reakció esetén ( $n=1$ ), ennek a megoldása a szakaszos reaktorban lejátszódó elsőrendű reakciók kinetikai egyenletéhez hasonlít, azzal a különbséggel, hogy most a  $t$  idő helyett a  $t_r$  **tartózkodási idő** szerepel.

$$[A] = [A]_o \exp \left[ -\frac{k \cdot V}{I_V} \right] = [A]_o \exp [-k \cdot t_r] \quad (11.5.7)$$

Ezt az eredményt általánosíthatjuk, és azt mondhatjuk, hogy **tetszőleges kinetikájú folyamatok sebességi egyenletének megoldása a folyamatos üzemű ideális csőreaktorban megfelel a szakaszos reaktorra vonatkozó megoldásnak, abban az esetben, ha az idő helyett a tartózkodási időt használjuk.** Ez nem is olyan meglepő eredmény, ami minden levezetés nélkül is érthető. Ha ugyanis nincs visszakeveredés, akkor szakaszos reaktor esetén „a lombikot letesszük az asztalra és várunk”. Csőreaktornál „adott sebességgel mozgatjuk a lombikot”. Ettől a lombikban lejátszódó kémiai folyamatok nem változnak.

A fenti összefüggés magadja a koncentráció reaktortérbeli eloszlását is, mivel a tartózkodási idő a (11.5.1)-es összefüggés szerint kifejezhető a csőreaktorban a  $h$  helykoordinátával.

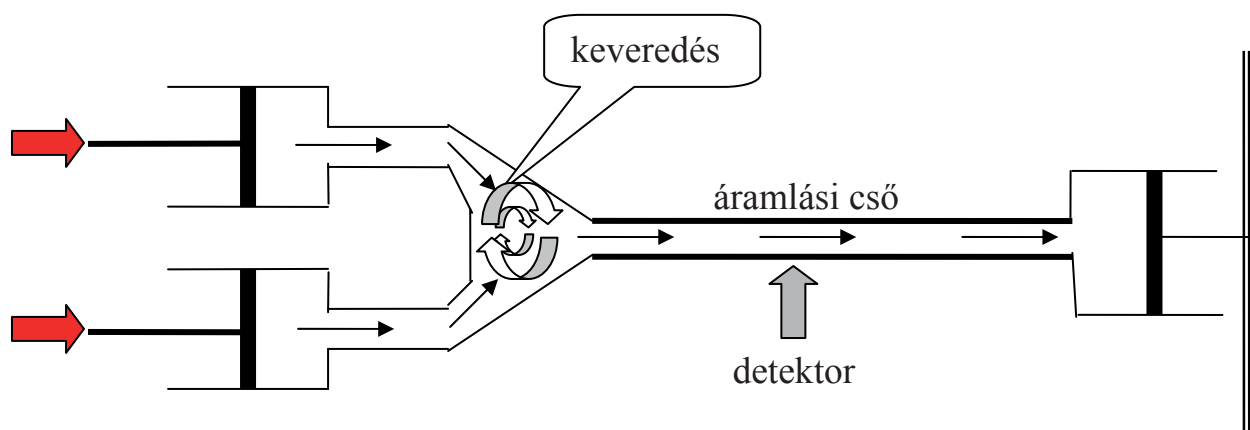
$$[A]_r = [A]_o \exp \left[ -\frac{k}{v_{lin}} \cdot r \right] \quad 0 \leq r \leq L \quad (11.5.8)$$

ahol  $[A]_r$  az  $A$  komponens lokális koncentrációja az  $r$  helyen.

Meghatározhatjuk a termék koncentrációjának eloszlását is, mivel (11.5.2) szerint  $[T_e] = [A]_o - [A]$ , ebből következik, hogy a koncentráció-eloszlás a csőreaktor tengelye mentén:

$$[T_e] = [A]_o - [A] = \left( 1 - \exp \left[ -\frac{k}{v_{lin}} \cdot r \right] \right) \quad 0 \leq r \leq L \quad (11.5.9)$$

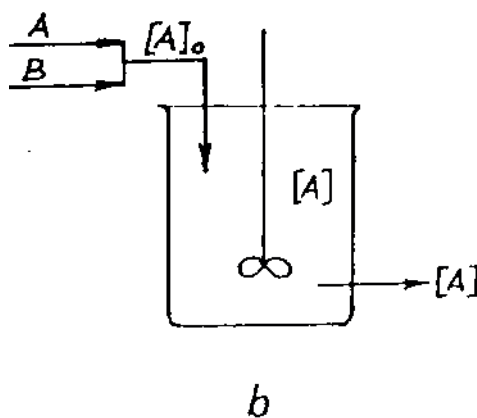
A folyamatos áramlási módszerrel a másodperc ezred része alatt lejátszódó reakciók is jól követhetők. A módszer egyik hátránya, hogy a nagy áramlási sebesség miatt meglehetősen sok anyagmennyiséget igényel. Ezt a hátrányt küszöböli ki a folyadékfázisú reakcióknál a megállított áramlási technika ( az un.**stopped-flow**). A berendezés eleje hasonlít a folyamatos áramlásos készülékhez, ahogy azt a 11.5.8 ábra mutatja. A reakció elegy azonban ennél a készüléknél nem folyik el, hanem egy dugattyút mozgatva áramlik egészen addig, amíg a dugattyú bele nem ütközik egy végállaskapcsolóba. Ez megállítja az elegy áramlását. Az áramlás sokszor csak a másodperc tört részéig tart. A reaktív rendszer komponenseinek koncentrációját az idő függvényében vizsgálják. A detektort ebben az esetben nem mozgatják. Ehhez a méréshez csak igen gyors detektor alkalmazható. A sebességi egyenletek megoldása megfelel a szakaszos reaktorra vonatkozó egyenleteknek.



11.5.8 ábra: Gyorsreakciók kinetikájának mérése megállított áramlással

### 11.5.2 Kinetika folyamatosan kevert tartályreaktorban

Az ideális kevert tartályreaktort a nemzetközi szakirodalomban igen gyakran **CSTR** (Continuously Stirred Tank Reactor) rövidítéssel jelölik. Ennek tárgyalását megkönnyíti, hogy a reakcióelegy koncentrációja a tökéletes keveredés miatt független a helytől és egy bizonyos felfutási szakasz (tranziens szakasz) után az időtől is (stacionárius működés). A folyamatosan kevert tartályreaktor sematikus képét a 11.5. 9 ábra mutatja. Vizsgáljuk továbbra is a (11.5.3)-as  $n$ -edrendű reakciót.



**11.5.9 ábra:** A folyamatosan kevert tartályreaktor sematikus ábrája

Írjuk fel az anyagmérleget az  $A$ -jelű reaktánsra.

- A belépő anyagmennyiséget megkapjuk, ha a  $I_V$  térfogatáramot megszorozzuk az  $[A]_0$  kiindulási koncentrációval:  $I_V \cdot [A]_0$ .
- Az elreagált anyagmennyiség a reakciósebesség és a térfogat szorzata:  $k \cdot [A]^n \cdot V$ .
- A kilépő anyagmennyiség:  $I_V \cdot [A]$ .

Ezek után felírhatjuk az anyagmérleget.

$$I_V [A]_0 = k \cdot [A]^n \cdot V + I_V \cdot [A] \quad (11.5.10)$$

Osszuk el az egyenlet mindkét oldalát a térfogati sebességgel, ekkor a  $V / I_V$  hányados helyett beírhatjuk a tartózkodási időt.

$$[A]_0 - [A] = k \cdot [A]^n \cdot t_r \quad (11.5.11)$$

Elsőrendű reakció esetén ( $n=1$ ) a fenti egyenletet átrendezve megkapjuk a folyamatosan kevert tartályreaktorban lejátszódó reakció kinetikai egyenletét:

$$\frac{[A]}{[A]_o} = \frac{1}{1 + k \cdot t_r} \quad (11.5.12)$$

Határozzuk meg a termék koncentrációját. Ehhez vegyük figyelembe, hogy a (11.5.2)-es reakció alapján írhatjuk, hogy

$$[T_e] = [A]_o - [A] = \left( 1 - \frac{1}{1 + k \cdot t_r} \right) [A]_o \quad (11.5.13)$$

Amennyiben  $m$  számú ideális kevert tartályreaktort sorba kapcsolunk, akkor a kezdeti és a végső koncentráció kapcsolatát az alábbi összefüggés adja meg:

$$\frac{[A]}{[A]_o} = \left( \frac{1}{1 + k \cdot t_r} \right)^m \quad (11.5.14)$$



## 11.6 A hőmérséklet hatása a reakciósebességre

Továbbra is olyan elemi reakciókat vizsgálunk, amelyek során a reaktív rendszer hőmérsékletét termosztálással állandó értéken tartjuk. Most azonban a különböző hőmérsékleteken lejátszódó izoterm kémiai átalakulások sebességét hasonlítjuk össze. Feltesszük, hogy az aktiválás tisztán termikus, azaz a kiinduló anyagok reakcióképes állapotba kerüléséért csak a hőmozgás a felelős, más energiaforrásnak, mint pl. a fénynek, radioaktív sugárzásnak, stb. nincs szerepe. A kísérleti tapasztalatok szerint a kémiai reakciók sebességét a hőmérséklet növelése nagymértékben meggyorsítja. 10 °C hőmérsékletemelkedés hatására a sebességi együttható 2-3 szorosára is növekedhet. Ez azt jelenti, hogy már 100 °C hőmérsékletnövekedés hatására az alacsonyabb hőmérsékleten alig észrevehető sebességgel lefolyó reakciók akár a robbanásig is felgyorsulhatnak.

A sebességi egyenlet szerint a reakciósebesség növekedése a sebességi együtthatónak a hőmérséklettől való függésével hozható kapcsolatba.

**Arrhenius** a (10.6.13)-as **van't Hoff**-egyenlet alapján állította fel a sebességi együttható hőmérséklet függésére vonatkozó egyenletét. Abból indult ki, hogy az egyensúlyi állandó kapcsolatba hozható a megfordítható reakció sebességi együtthatóinak hányadosával, ahogy azt a (11.2.4)-es összefüggés mutatja.

$$K = \frac{k_1}{k_2} \rightarrow \left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \begin{cases} \left( \frac{\partial \ln k_1}{\partial T} \right)_p = \frac{E_{a,1}}{RT^2} \\ \left( \frac{\partial \ln k_2}{\partial T} \right)_p = \frac{E_{a,2}}{RT^2} \end{cases} \quad (11.6.1)$$

A fenti összefüggésekben  $E_{a,1}$  és  $E_{a,2}$  energia jellegű mennyiségek, amelyekről az mondható el, hogy különbségük megegyezik a standard reakcióhővel. Az  $E_{a,1}$  és  $E_{a,2}$  mennyiségek külön-külön értékéről nem mondhatunk semmit, de különbségüknek meg kell egyeznie a reakcióhővel<sup>1</sup>:

$$\Delta_r H^0 = E_{a,1} - E_{a,2} \quad (11.6.2)$$

A sebességi együttható hőmérsékletfüggésére vonatkozó (11.6.1)-es differenciálegyenletek általános megoldása, az **Arrhenius-egyenlet**:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (11.6.3)$$

ahol  $E_a$  és  $A$  a reakcióra jellemző - a hőmérséklettől első közelítésben független - állandók. A (11.6.3)-as egyenletben  $E_a$  dimenzióját tekintve moláris energia jellegű mennyiség, amelyet **aktiválási energiának** nevezünk. A kísérleti tapasztalatok szerint az aktiválási energia mindig pozitív érték. Ez szabja meg azt, hogy milyen erősen függ a sebességi együttható a

<sup>1</sup> Szigorúan véve  $E_{a,1} - E_{a,2}$  helyett entalpia különbséget kellene írunk.  $\Delta_r H^0$  és  $\Delta_r U^0$  között csak akkor van jelentős különbség, ha a reakció jelentős térfogatváltozással jár.

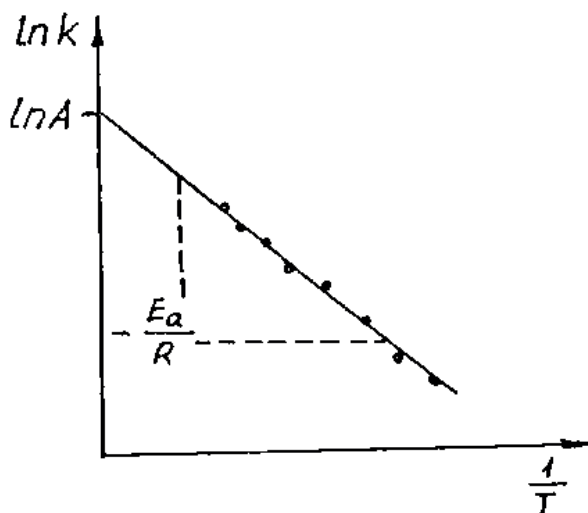
hőmérséklettől. Minél nagyobb az aktiválási energia, annál meredekebben változik a sebességi együttható a hőmérséklettel. Léteznek olyan kémiai folyamatok, amelyek aktiválási energia nélkül is lejátszódnak. Ilyenek például az ellentétes töltésű ionok gázfázisú reakciói, vagy gyökök rekombinációja. Ekkor nem szakadnak fel kötések és így  $E_a \approx 0$ , ami azt jelenti, hogy a folyamat sebességi együtthatója nem függ a hőmérséklettől. A nem termikusan aktivált átalakulásokra is - mint pl. a radioaktív bomlás, vagy fotokémiai reakció - ez a jellemző.

Az Arrhenius-egyenletben szereplő  $A$  mennyiség az ún. **preexponenciális tényező**, amely a sebességi együtthatóval azonos dimenziójú. A szakirodalomban  $A$ -t nagyon gyakran **akcióállandónak**, **frekvenciatényezőnek**, vagy **gyakorisági tényezőnek** is nevezik.

A (11.6.3)-as összefüggés alapján lehetőség van a preexponenciális tényező és az aktiválási energia kísérleti meghatározására. Ha a különböző hőmérsékleteken meghatározott sebességi együtthatók logaritmusát ábrázoljuk az abszolút hőmérséklet reciprokának függvényében, akkor a (11.6.1)-es összefüggés szerint

$$\ln k = \ln A - E_a / RT \quad (11.6.4)$$

olyan egyenest kapunk, melynek tengelymetszete az  $1/T = 0$  helyen  $\ln A$ -t, meredeksége pedig  $-E_a / RT$ -t adja meg, ahogy azt a 11.6.1 ábra mutatja.



**11.6.1 ábra:** Az Arrhenius egyenlet linearizált formája

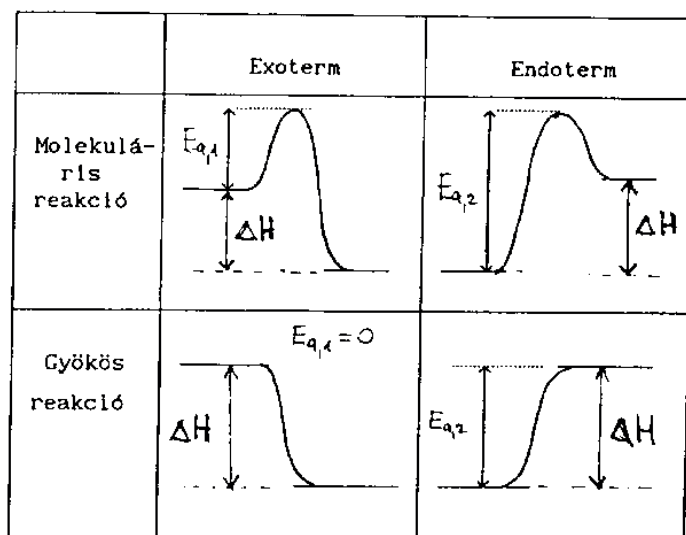
A kémiai reakciók jelentős részének aktiválási energiája 20 - 200 kJ/mol tartományba esik. Megjegyezzük, hogy a reakciósebességi állandó hőmérsékletfüggésének leírására az Arrhenius egyenlet általában megfelelő. Szélesebb hőmérséklet-tartományban végzett pontos vizsgálatokkal azonban kimutatták, hogy nem teljesül sem a preexponenciális tényező, sem pedig az aktiválási energia hőmérséklettől való függetlensége, amely a 11.6.1 ábrán látható linearizálás alapfeltétele. A sebességi együttható hőmérséklettől való függése alapján két lényeges következtetést vonhatunk le:

1. A reakciósebességet nem a kezdeti- és végállapot szabadentalpiakülönbsége, az affinitás határozza meg. A  $k$  sebességi együttható értéke  $A$  és  $E_a / RT$  értékétől függ. Ezek nem fejezhetők ki az affinitás segítségével.

2. Gyökreakcióktól eltekintve, nincs olyan reakcióút, amely során a rendszer energiája, entalpiája vagy szabadentalpiája végig csökken. Ahhoz, hogy a reaktánsokból termékek képződjenek (ami együtt jár  $U$ ,  $H$ ,  $A$ ,  $F$  és  $G$  megváltozásával), a reaktánsoknak először magasabb energiaszintre kell kerülniük. Ezt a magasabb energiaszintet jellemzi az aktiválási energia. Erről a szintről a rendszer a végállapotba úgy kerül, hogy a reakcióhőtől függő mértékben csökken az energiája.

Az aktiválási energia létét a 11.1-es ábrával szemléltetjük. Ha a reaktáns molekulákhoz tartozó minimum típusú energia függvényekett egymás mellé tesszük, akkor azt látjuk, hogy az egyik minimumból a másikba csak egy energiagáton keresztül juthatunk el. Ez az energiagát jelenti az aktiválási energiát. A kezdeti és a végállapot közti energia különbség a reakcióhővel kapcsolatos. Mivel ez utóbbi egyaránt lehet pozitív és negatív, ezért a 11.1 ábra csak egy esetet mutat a lehetséges esetek közül. A többi lehetőséget a 11.6.2 ábra mutatja. Ezen az ábrán a reaktánsok és a termékek energiaszintjét a  $\Delta_r H$  reakcióhő választja el. Ahhoz, hogy a reakció végbe menjen, először a reaktánsok energiaszintjét az  $E_{a,1}$  aktiválási energiával meg kell növelni. Exoterm reakciók lejátszódása után az  $E_{a,1}$  aktiválási energiát teljes mértékben visszkapjuk, és ehhez még hozzá adódik a  $\Delta_r H < 0$  nagyságú reakcióhő. Endoterm esetben a visszanyert energia a  $E_{a,2}$  aktiválási energia és a  $\Delta_r H > 0$  reakcióhő különbsége.

Vissza irányú reakciónál az aktiválási energia nem  $E_{a,1}$ , hanem  $E_{a,2} = E_{a,1} + \Delta_r H$ . Ebből következik, hogy **endoterm folyamatok aktiválási energiája sohasem lehet kisebb, mint a reakcióhő.**



**11.6.2 ábra:** Exoterm és endoterm reakciók potenciális energiájának változása az átalakulás során

Ha az Arrhenius-egyenlet által megfogalmazott sebességi együttható hőmérséklettől való függése szűkebb hőmérséklettartományban sem teljesül, akkor nem elemi, hanem összetett reakcióval van dolgunk.

A továbbiakban két, egymástól lényegesen különböző elméletet ismertetünk, amelynek segítségével molekuláris szinten értelmezhető a reakciósebesség nagysága és hőmérséklettől való függése. E két elméletben az alapvető különbség a reaktív molekulák kialakulásában van. Az **aktivált komplex elmélet**ben a reaktív molekulák keletkezése egyensúlyra vezető folyamat eredménye. Az **ütközési elmélet** szerint pedig a részecskék ütközése során kerül a molekulák egy kis hányada reakcióképes állapotba. A kémiai átalakulás az elektronszerkezet megváltozásával kezdődik, amelynek energiáját a molekuláris ütközések biztosítják. A reakció mechanizmusának megértéséhez szükség van a molekulák ütközési gyakoriságának ismeretére. Mivel ez nagymértékben függ a reaktív rendszer halmazállapotától, ezért külön tárgyaljuk a gáz- és folyadék halmazállapotú rendszerek kinetikai viselkedését.

### 11.6.1 Gáz halmazállapotú reakciók ütközési elmélete

Az egyszerűség kedvéért vizsgáljunk egy  $A + B \rightarrow C$  típusú bimolekuláris gázreakciót. A kémiai átalakuláshoz a reagáló anyagok molekuláinak találkozniuk, ütközniük kell egymással. Ebből következik, hogy **az ütközések gyakorisága és a reakciósebesség nem független egymástól**. Tételezzük fel, hogy minden "vegyes"  $AB$  ütközés kémiai reakciót eredményez. Ebben az esetben a reakciósebesség az  $1 \text{ cm}^3$ -nyi térfogatban időegység alatt bekövetkező ütközések számával egyezik meg. Jelöljük az így definiált számot  $Z_{AB}$ -vel. Az  $A$ -val jelölt molekulák fogyása tehát az ütközési számmal egyezik meg.

$$-\frac{dN_A}{dt} = Z_{AB} \quad (11.6.5)$$

ahol  $N_A$  az egységnyi térfogatban lévő  $A$ -jelű molekulák száma. Térjünk át a reakciókinetikában használt moláris koncentrációra:

$$[A] = \frac{N_A}{N_{Av}} \quad \text{és} \quad \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{N_{Av}} \frac{dN_A}{dt} \quad (11.6.6)$$

ahol  $N_{Av}$  az Avogadro féle szám. A fenti összefüggés segítségével felírhatjuk az  $A$ -jelű komponens koncentrációjának csökkenését, ami nem más, mint a reakciósebesség.

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{Z_{AB}}{N_{Av}} \quad (11.6.7)$$

A fenti sebességi egyenlet nem tartalmazza azt, hogy nem minden molekuláris ütközés eredményez kémiai átalakulást. Jelöljük a molekulák geometriájától is függő ütközési hatékonyságot  $p$ -vel. Ez megadja, hogy a molekuláris találkozások hányad része eredményez kémiai átalakulást. E mennyiség bevezetésével a sebességi egyenletre a következő kifejezést kapjuk:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = p \cdot \frac{Z_{AB}}{N_{Av}} \quad (11.6.8)$$

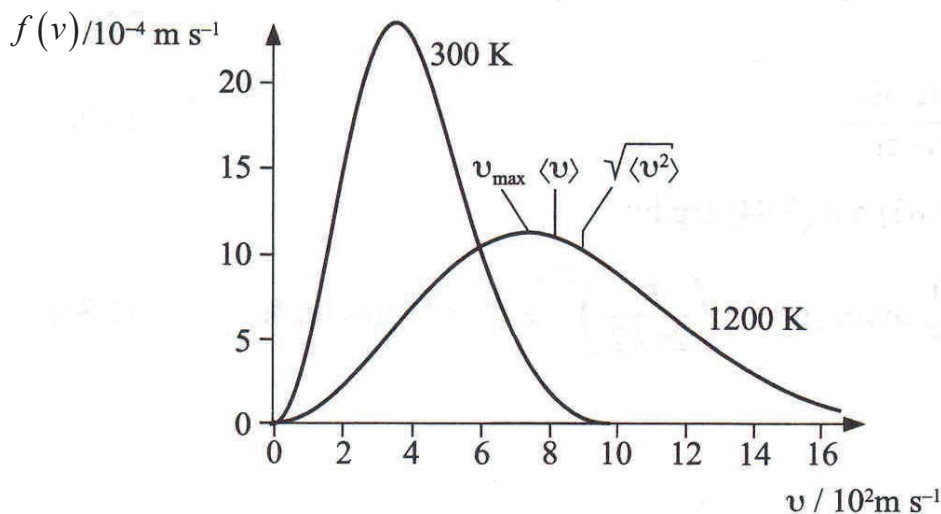
A  $p$  sztérikus tényező értéke - a molekula térszerkezetétől függően 1 és  $10^{-8}$  közötti értéket vehet fel. Általában igaz, hogy minél bonyolultabb a molekula,  $p$  értéke annál kisebb. A következő fejezetben megvizsgáljuk azt, hogy milyen mennyiségek szabják meg az ütközések számát és hatékonyságát.

### 11.6.1.1 A molekuláris ütközések gyakoriságát meghatározó tényezők

Mivel a molekuláris ütközések gyakorisága a molekulák sebességével kapcsolatos, ezért először célszerű megvizsgálni, hogy mi határozza meg a molekulák sebességét. Ha egy  $v$  sebességgel mozgó molekula egyenes vonalú pályán mozogna, akkor az  $s$  távolságot  $t = s/v$  idő alatt tenné meg. Ez az idő a tapasztalatok szerint jóval rövidebb a megfigyelés tényleges idejénél. Az eltérés oka abban keresendő, hogy a molekula mozgása során igen sokszor ütközik a többi molekulával, eközben folyvást irányt változtat, és az ütközések miatt a molekulák sebessége is folyton változik. Az egyes molekulák eltérő sebességét a függelékben tárgyalt **Maxwell-féle sebességeloszlás-függvénnyel** lehet jellemezni.

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp \left( -\frac{mv^2}{2k_B T} \right) \quad (11.6.9)$$

Ahol  $m = M / N_{Av}$  egyetlen molekula tömegét jelenti. A fenti  $f(v)$  eloszlásfüggvény maximummal rendelkezik, és a  $v^2$ -es szorzó miatt nem szimmetrikus, ahogy azt a 11.6.3 ábra mutatja. Az  $f(v)$  sebesség eloszlási görbe a hőmérséklet növelésével szélesedik, maximuma az egyre nagyobb sebességek irányába tolódva egyre csökken. A 11.6.3 ábrán látható sebességeloszlás az argon gáz két jelentősen különböző hőmérsékletéhez tartozó sebesség eloszlását mutatja.



**11.6.3. ábra:** A Maxwell-féle sebességeloszlás függvény az argon gáz két hőmérsékletén [5]

A Maxwell-féle sebességeloszlás ismeretében a molekulasebességet többféleképpen átlagolhatjuk. Képezhetjük a sebesség abszolút értékének átlagát, a  $\langle |v| \rangle$  mennyiséget, amit **közepes sebességnek** nevezünk:

$$\langle |v| \rangle = \langle \sqrt{v^2} \rangle \quad (11.6.10)$$

Ennek értékét a (11.6.9)-es sebességeloszlás függvényből kaphatjuk meg.

$$\langle |v| \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (11.6.11)$$

Ahol  $m$  egyetlen molekula tömege. Ezt az átlagot akkor használjuk, amikor a molekulák adott idő alatti átlagos elmozdulására vagyunk kíváncsiak.

Ha a mozgás kinetikus energiája érdekel bennünket, akkor a sebességek négyzetének átlagát kell képeznünk<sup>1</sup>:

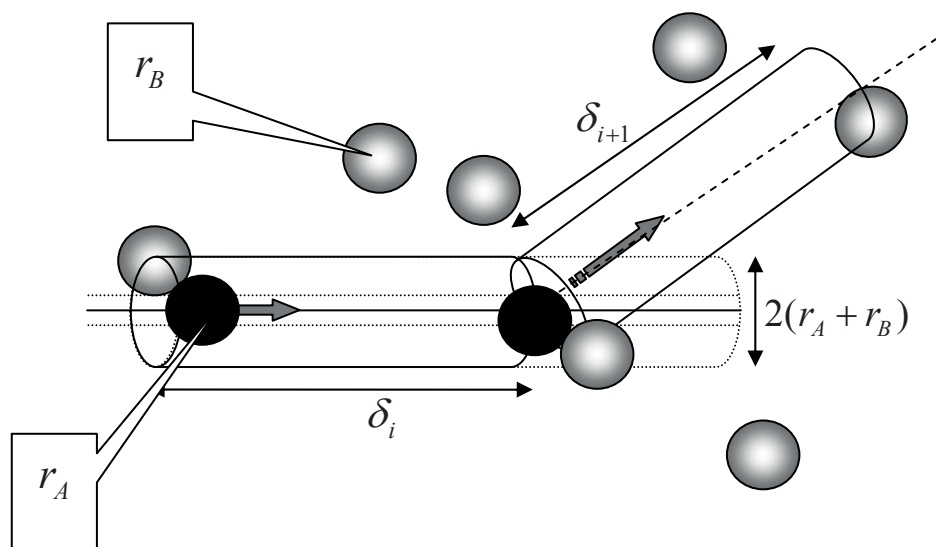
$$\langle v^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (11.6.12)$$

Vegyük észre, hogy a fenti eredmény megegyezik a kinetikus gázelmélet alapján levezetett (1.2.19)-es összefüggéssel

A (11.6.11)-es és (11.6.12)-es egyenletek összehasonlításából következik a kétféle átlag kapcsolata:

$$\langle |v| \rangle = \langle v^2 \rangle^{1/2} \cdot \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \quad (11.6.13)$$

Térjünk vissza a molekulák ütközésére. Erről akkor beszélünk, ha két molekula középpontjának egymástól mért távolsága kisebb, vagy megegyezik sugaraik összegével. Ebből a definícióból következik, hogy az érintés is ütközésnek számít.



**11.6.4 ábra:** Az ütközési keresztmetszet szemléltetése. A fekete színnel megjelölt molekula ütközését vizsgáljuk.  $\delta_i$  két ütközés között megtett utat jelöli.

<sup>1</sup> Vegyük észre, hogy ennél az összefüggésnél a sebességek négyzetét átlagoljuk, majd ebből vonunk gyököt. Nem ez a helyzet a (11.6.11)-es kifejezésnél, ahol a sebességek négyzetének a gyökét átlagoljuk.

Az ütközési szám meghatározása érdekében tételezzük fel, hogy egyetlen  $r_A$  sugarú  $v_A$  sebességgel mozgó molekula halad az  $r_B$  sugarú  $v_B$  sebességgel mozgó molekulák között. Képzeljünk el a gázelegyben egy olyan hengert, amelynek tengelye megegyezik a kiszemelt molekula két ütközés közötti pályájával és sugara  $r_{A,B} = r_A + r_B$ . Ezt a képzeletbeli hengert a molekula haladásának mindenkorai irányában vesszük fel, ahogy azt a 11.6.4-es ábra is mutatja. Az  $r_A$  sugarú molekula minden olyan molekulával ütközik, amelynek tömegközéppontja a tengelytől mérve kisebb, vagy egyenlő  $(r_A + r_B)$ -vel. Az ilyen molekulák tömegközéppontja a képzeletbeli hengerben a

$$\sigma_{A,B} = (r_A + r_B)^2 \pi = r_{A,B}^2 \cdot \pi \quad (11.6.14)$$

nagyságú keresztmetszeti felületének bármely pontján lehet. A  $\sigma_{A,B}$  nagyságú felületet **ütközési keresztmetszetnek** nevezzük. Az összes olyan  $r_B$  sugarú molekula, amelynek tömegközéppontja bent van a képzeletbeli hengerben ütközni fog  $r_A$  sugarú molekulával, ahogy azt a 11.6.4 ábra mutatja.

A bonyolult számításokat jelentősen leegyszerűsíthetjük, ha az  $r_B$  sugarú molekulák helyzetét a képzeletben rögzítjük és az  $r_A$  sugarú molekula  $v_A$  sebessége helyett a  $v_{r,A}$  relatív sebességet használjuk, amit az alábbi módon definiálunk:

$$v_{r,A} = v_A - v_B. \quad (11.6.15)$$

Vizsgáljuk meg, hogy milyen kapcsolatban áll a relatív sebesség  $\langle v_{r,A}^2 \rangle$  négyzet átlaga az egyedi molekulák sebességének négyzetes átlagával,  $\langle v_A^2 \rangle$ -val és  $\langle v_B^2 \rangle$ -vel. Ennek érdekében (11.6.10) alapján képezzük a relatív sebesség abszolút értékét. Képezzük a  $v_{r,A}$  relatív sebesség négyzetének átlagát:

$$\langle v_{r,A}^2 \rangle = \langle (v_A - v_B)^2 \rangle = \langle v_A^2 \rangle - 2 \langle v_A v_B \rangle + \langle v_B^2 \rangle \quad (11.6.16)$$

A  $v_A v_B$  szorzat átlagának meghatározásához vegyük figyelembe azt, hogy a  $v_A v_B$  mennyiség két vektor skalár szorzata, amelyet a következő általános kifejezéssel adhatunk meg:

$$v_A v_B = |v_A| |v_B| \cos \Theta_{A,B} \quad (11.6.17)$$

ahol  $\Theta_{A,B}$  a két sebességvektor által közbezárt szöget jelöli. Mivel a két sebességvektor a térben minden irányt azonos valószínűséggel vehet fel, ezért a szögek koszinuszainak átlaga zérus:  $\langle \cos \Theta_{A,B} \rangle = 0$ , ezért a  $v_A v_B$  szorzat átlaga is:  $\langle v_A v_B \rangle = 0$ . A (11.6.16)-os kifejezést ennek megfelelően módosíthatjuk és képezhetjük a négyzetátlag gyökét.

$$\langle v_{r,A}^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{\langle v_A^2 \rangle + \langle v_B^2 \rangle} \quad (11.6.18)$$



A sebességek négyzetes átlagát a (11.6.12)-es összefüggés fejezi ki. Ennek megfelelően mindkét molekula sebességnégyzetének átlagára írhatjuk, hogy

$$\langle v_A^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m_A} = \frac{3RT}{M_A} \quad \langle v_B^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m_B} = \frac{3RT}{M_B} \quad (11.6.19)$$

A fenti egyenletek összevonásával megkapjuk a relatív sebesség négyzetátlagának függését a molekulatömegektől és a hőmérséklettől.

$$\langle v_{r,A}^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_A} + \frac{3k_B T}{m_B}} = \sqrt{3k_B T \cdot \left( \frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right)} \quad (11.6.20)$$

A molekulatömegekkel kapcsolatos zárójeles mennyiség a **redukált tömeg**:

$$\mu_m = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \quad (11.6.21)$$

Ennek felhasználásával a relatív sebesség négyzetes átlagának gyöke a következőképpen adható meg:

$$\langle v_{r,A}^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{\frac{3k_B T}{\mu_m}} \quad (11.6.22)$$

Használjuk ki az átlagos sebességekre vonatkozó (11.6.13)-as kapcsolatot és fejezzük ki a közepes sebességet a négyzetes átlagos sebességgel:

$$\langle |v_{r,A}| \rangle = \langle v_{r,A}^2 \rangle^{1/2} \cdot \sqrt{\frac{8}{3\pi}} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_m}} \quad (11.6.23)$$

Ezek után határozzuk meg azt, hogy egy kiszemelt  $A$ -jelű molekula hányszor ütközik  $B$ -jelű molekulákkal. Ha az  $A$  molekula  $\langle |v_{r,A}| \rangle$  relatív sebességgel mozog, akkor időegység alatt  $\langle |v_{r,A}| \rangle$  hosszúságú egyenes vonalú pályát tesz meg. Ezen idő alatt a képzeletbeli henger  $\sigma_{A,B} \cdot \langle |v_{r,A}| \rangle$  nagyságú térfogatán halad át. Ha a  $B$ -jelű molekulák koncentrációja a  $V$  térfogatú rendszerben  $N_B/V$ , akkor egyenletes eloszlás esetén ezekből a molekulákból  $\sigma_{A,B} \cdot \langle |v_{r,A}| \rangle \cdot N_B/V$  számú olyan molekula található a hengerben, amellyel mozgó molekula ütközik.

$$z_{A,B} = \sigma_{A,B} \cdot \langle |v_{r,A}| \rangle \cdot \frac{N_B}{V} \quad (11.6.24)$$

A fenti  $z_{A,B}$  ütközési szám a képzeletbeli hengerben lévő egyetlen  $A$ -jelű mozgó molekulára vonatkozik. Ha ezek száma a  $V$  térfogatban  $N_A$ , akkor az összes molekula ütközéseinek a száma, az ütközési gyakoriság:

$$Z_{A,B} = N_A z_{A,B} = \sigma_{A,B} \cdot \langle |v_{r,A}| \rangle \cdot \frac{N_A N_B}{V^2} \quad (11.6.25)$$

A fenti, valamint a (11.6.23)-as és (11.6.14)-es egyenletek összevonásával megkapjuk az ütközési szám függését a molekuláris paramétereiktől:

$$Z_{A,B} = r_{A,B}^2 \cdot \pi \cdot \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_m}} \cdot \frac{N_A N_B}{V^2} = r_{A,B}^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu_m}} \cdot \frac{N_A N_B}{V^2} \quad (11.6.26)$$

Ha áttérünk moláris koncentrációkra és az  $1 \text{ cm}^3$  térfogatra vonatkozó ütközési számot  $1 \text{ dm}^3$ -re számítjuk át, akkor az eredmény:

$$Z_{AB} = \frac{N_{Av}^2}{1000} \sqrt{\frac{8\pi k T}{\mu_m}} \cdot r_{AB}^2 [A][B] \quad (11.6.27)$$

### 11.6.1.2 Az Arrhenius egyenlet az ütközési elmélet alapján

A (11.6.7)-es összefüggés adja meg a kapcsolatot a reakciósebesség és az ütközési szám között. Helyettesítsük ebbe a kifejezésbe a (11.6.27)-es ütközési számot.

$$v = \frac{Z_{AB}}{N_{Av}} = \frac{N_{Av}}{1000} \sqrt{\frac{8\pi kT}{\mu_m}} \cdot r_{AB}^2 \cdot [A][B] \quad (11.6.28)$$

Közönséges gázokra a  $Z_{AB}$  ütközési szám  $10^{10} - 10^{12} \text{ dm}^3 / \text{mol} \cdot \text{sec}$  nagyságrendjébe esik.

Ha például egy reaktív gázelegyben egy kiszemelt molekula 1 s alatt  $10^{10}$ -szer vesz részt "vegyes" ütközésben, és ha minden ütközés kémiai átalakuláshoz vezetne, akkor ilyen gázreakciónak kb.  $10^{-10}$  s alatt kellene végbe mennie, mert ennyi idő szükséges ahhoz, hogy a reagáló gázok minden molekulája legalább egyszer ütközzön. A valóságban a gázreakciók ennél jóval lassúbbak,  $10^2$ - $10^5$  s időt igényelnek. Ebből következik, hogy **nem minden ütközés hatásos, az ütközéseknek csak egy rendkívül kis hányada vezet kémiai átalakuláshoz.**

Az ütközések hatékonyságát két tényező korlátozza:

- 1.) A kémiai kötéseknek a reakció során lejátszódó átcsoportosításához meghatározott  $E^*$  "többslet" energiára van szükség. Csak azok a molekulák reagálnak ütközéskor, amelyek rendelkeznek ezzel a többslet-energiával.
- 2.) Csak abban az esetben jöhet létre kémiai átalakulás, ha az ütköző molekulák olyan kedvező geometriai helyzetben találkoznak, amely lehetővé teszi a kémiai kötések átcsoportosítását.

A kémiai reakciók nagy többségénél jellemző, hogy a kémiai változáshoz szükséges  $E^*$  többslet energia a molekulák hőmozgásból származik.

A 2.3.1 fejezetben a Boltzmann-féle energia eloszlásnál megmutattuk, hogy bármely  $E^*$  nagyságú energiával rendelkező molekulák előfordulásának relatív gyakoriságára a Boltzmann-faktorral arányos. Az adott hőmérsékletnek megfelelő átlagenergiához viszonyított  $E^*$  többslet-energiával rendelkező részecskék száma a (2.3.7)-es összefüggés alapján:

$$N_a = N \cdot e^{-E^* / RT} \quad (11.6.29)$$

ahol  $N_a$  a kémiai reakcióra képes aktív,  $N$  pedig az összes molekulák számát jelöli. A hatékony ütközések arányát az  $N_a / N$  hányados adja meg. Ezzel a mennyiséggel kell korrigálnunk a (11.6.28)-as sebességi egyenletet.

$$v = 6 \cdot 10^{20} \sqrt{\frac{8\pi kT}{\mu_m}} \cdot r_{AB}^2 \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}} [A][B] \quad (11.6.30)$$

Ha a 11.6.1 fejezetben bevezetett sztérikus korlátozásokat is figyelembe vesszük a  $p$  tényező bevezetésével, a sebességi együtthatóra a következő kifejezést kapjuk:

$$k = p \cdot 6 \cdot 10^{20} \sqrt{\frac{8\pi kT}{\mu_m}} \cdot r_{AB}^2 \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}} = A(T) \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}} \quad (11.6.31)$$

A fenti egyenlet formai hasonlóságot mutat a (11.6.3)-as Arrhenius-féle egyenlettel. Vegyük azonban észre azt, hogy az  $A$  pre-exponenciális tényező – ellentétben az Arrhenius egyenlet akcióállandójával –  $\sqrt{T}$  szerint függ a hőmérséklettől. Nem túl széles hőmérsékleti tartományban azonban az ebben szereplő  $\sqrt{T}$ -s hőmérsékletfüggés elhanyagolható a sokkal jelentősebb  $e^{-E^*/RT}$  függés mellett.

Kézenfekvőnek tűnik, hogy azonosítsuk  $E^*$ -ot az aktiválási energiával. A (11.6.1)-es egyenletek alapján megadhatjuk az aktiválási energia definícióját.

$$E_a = RT^2 \left( \frac{\partial \ln k}{\partial T} \right)_p \quad (11.6.32)$$

A fenti műveletet elvégezve megkapjuk az  $E^*$  és az  $E_a$  aktiválási energia kapcsolatát:

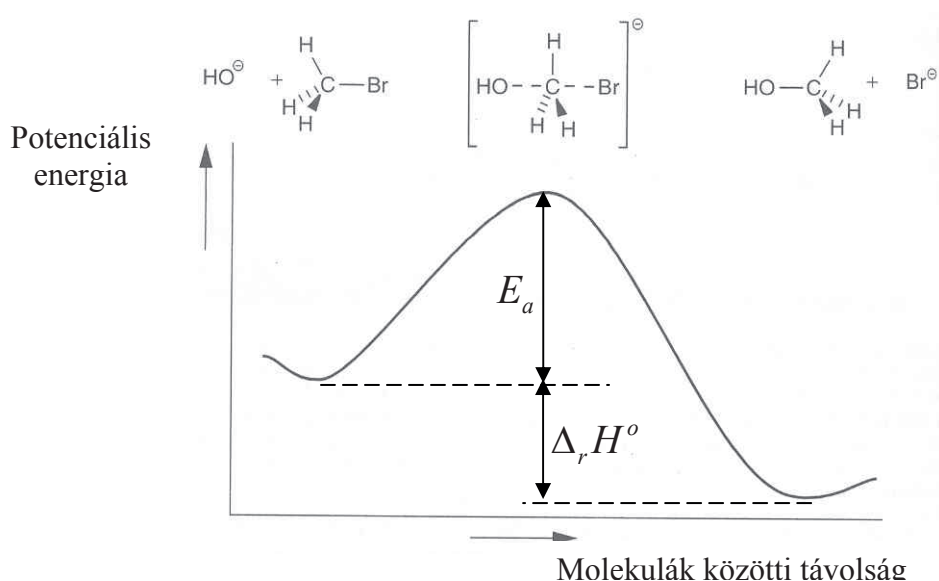
$$E_a = E^* + \frac{1}{2} RT \quad (11.6.33)$$

Az  $E^*$  kinetikus "többlet-energiát" csak akkor azonosíthatjuk az aktiválási energiával, ha teljesül a  $E^* \gg RT$  feltétel. Csak ebben az esetben igaz, hogy az aktiválási energia elhanyagolható mértékben függ a hőmérséklettől.

Az ütközési elmélet alapján számított preexponenciális tényező értéke a molekulák méretétől és tömegétől, valamint a hőmérséklettől függően  $10^{13}$ - $10^{15} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  tartományban van. Az ütközési elmélet egyik hiányossága, hogy  $p$  geometriai faktor értékét nem tudja megadni, ezt kísérletekből kell meghatározni.

### 11.6.2 Az aktivált komplex elmélete

Bimolekuláris reakcióban, ahogy a két molekula egyre közelebb kerül egymáshoz, a köztük lévő távolság csökkenésével egyre nagyobb az intermolekuláris kölcsönhatásokból származó perturbáló erő. A molekulák térbeli közelsége a kötések torzulását és a kötéstávolságok megváltozását idézi elő. A molekulák közötti távolság csökkenésével növekszik molekulakomplex potenciális energiája, nagyobb lesz, mint a két molekula szabad állapotában. Kialakul egy magasabb energiájú átmeneti állapot, az **aktivált komplex**, amelynek képződése mindig endoterm folyamat. Az aktivált komplex energiáját a kölcsönható molekulákat felépítő atomok relatív helyzete és az egyes atomok közti kölcsönhatás erőssége határozza meg. A 11.6.5 ábra az aktivált komplex kialakulását mutatja a metil-bromid szubsztitúciós reakciójában.



**11.6.5 ábra:** A potenciális energia megváltozása a metil-bromid szubsztitúciós reakciójában

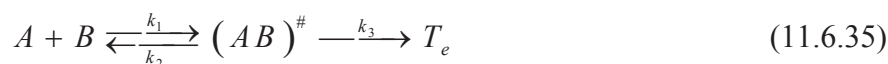
A potenciális energiához hasonló maximum típusú függvény jellemzi a szabadentalpia megváltozását is. A 10.6 fejezetben láttuk, hogy a szabadentalpia függvény szélsőértékénél (minimumánál és maximumánál egyaránt) teljesül a (10.6.7)-es összefüggés, amelyet most az aktivált komplex képződésére alkalmazunk.

$$\Delta_r G^\# = -RT \ln K^\# \quad (11.6.34)$$

A fenti összefüggésben  $\Delta_r G^\#$  az átmeneti állapot és a kiindulási állapot moláris szabadentalpiájának a különbsége, az ú.n. **aktiválási szabadentalpia**,  $K^\#$  pedig az aktivált komplex képződésének egyensúlyi állandója.

Az aktivált komplex termodinamikai szempontból instabil, mivel a szabadentalpia maximumához tartozik. Ez az instabil állapot bomlással stabilizálódik. Bomlásának kétféle iránya lehet. Egyrészt visszaalakulhat az eredeti reaktáns molekulákká, másrészt a kötések további átrendeződésével átalakulhat a termék molekulájává. Mindkét folyamat során a

potenciális energia és a szabadentalpia csökken. Az aktivált komplex eme átalakulása az alábbi reakció sémával jellemezhető.



A fenti bimolekuláris reakcióban  $(AB)^{\#}$  jelenti az átmeneti komplexet, amely  $k_1$  sebességi együtthatóval képződik és  $k_2$  sebességi együttható jellemzi a megfordítható folyamatban a bomlást. Az aktivált komplex tehát egyensúlyra vezető reakcióban képződik, az egyensúlyi állandó kifejezhető a  $k_1$  és  $k_2$  sebességi együtthatók hányadosaként:

$$K^{\#} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[AB]^{\#}}{[A][B]} \quad (11.6.36)$$

Az aktivált komplex másik irányú bomlása terméket eredményez. Ehhez a folyamathoz  $k_3$ -as sebességi együttható tartozik. A bruttó reakciósebességet az aktivált komplex bomlásának sebessége határozza meg:

$$v = \frac{d[T_e]}{dt} = k_3 [AB]^{\#} \quad (11.6.37)$$

Az instabil komplex szétesési sebessége minden esetben azonos, nem függ a komponések kémiai minőségétől. Itt nem részletezett számításokkal kimutatható, hogy  $k_3$  értéke csak a hőmérséklettől függ.

$$k_3 = k_B T / h \quad (11.6.38)$$

ahol  $h$  a Planck féle állandó és  $k_B$  a Boltzmann állandó.

A (11.6.36)-os egyensúly segítségével kifejezhetjük az aktivált komplex koncentrációját, majd ezt a sebességi egyenletbe helyettesítve kapjuk, hogy

$$v = k \cdot [A][B] \quad (11.6.39)$$

Ahol a  $k$  sebességi együttható értéke

$$k = k_3 K^{\#} = \frac{k_B T}{h} K^{\#} \quad (11.6.40)$$

Az  $A + B$  bimolekuláris reakció  $k$  sebességi együtthatója tehát egyenlő az aktivált komplex bomlására jellemző  $k_3$  mennyiség és a  $K^{\#}$  egyensúly állandó szorzatával.

Az egyensúlyi állandót a (10.6.17)-es összefüggés szerint kifejezhetjük a standard aktiválási szabadentalpiával, amely szétválasztható a  $\Delta_r H^{\#}$  **aktiválási entalpiára** és az  $\Delta_r S^{\#}$  **aktiválási entrópiára**.

$$-RT \ln K^\# = \Delta_r G_m^\# = \Delta_r H_m^\# - T \Delta_r S_m^\# \quad (11.6.41)$$

Fejezzük ki az aktivált komplex egyensúlyi állandóját a fenti összefüggésből.

$$K^\# = e^{-\frac{\Delta_r G_m^\#}{RT}} = e^{-\frac{\Delta_r H_m^\#}{RT}} e^{\frac{\Delta_r S_m^\#}{R}}$$

Ezt helyettesítsük be a (11.6.40)-es sebességi együttható kifejezésébe. Az eredmény:

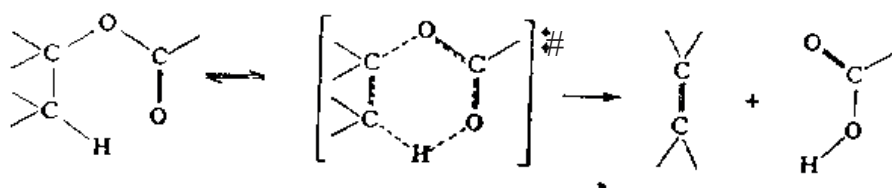
$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\Delta_r S_m^\# / R} \cdot e^{-\Delta_r H_m^\# / RT} = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\Delta_r G_m^\# / RT} \quad (11.6.43)$$

A fenti egyenletet **Eyring egyenletnek** nevezik a szakirodalomban. Ebből látszik, hogy a pre-exponenciális tényező – az ütközési elmélethez hasonlóan – függ a hőmérséklettől.

$$A(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\Delta_r S_m^\# / R} \quad (11.6.44)$$

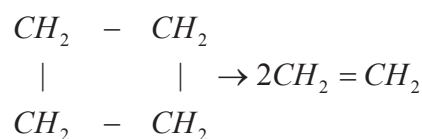
Az  $A(T)$  függés nem lineáris, mivel a kitevőben lévő aktiválási entrópia is függ a hőmérséklettől. Az aktivált komplex elmélet alapján számított pre-exponenciális tényező összemérhető az ütközési elméletből meghatározott  $10^{13} - 10^{15} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  értékekkel.

Az Eyring egyenlet szerint a reakciósebesség annál nagyobb, minél nagyobb  $\Delta_r S_m^\#$  értéke. Az aktiválási entrópiát főként az határozza meg, hogy a reaktánsoknak az aktivált komplexekbe történő átmenete során hogyan változik meg a molekuláris rendezettség mértéke. Ha az átmeneti komplex gyűrűképződéssel jön létre, mint a 11.6.6 ábrán látható pirolízises reakciónál, akkor az aktiválási entrópia negatív  $\Delta_r S_m^\# = -46 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ .



**11.6.6 ábra:** Az aktivált komplex kialakulása pirolízises reakciónál

Ellenkező hatás érvényesül gyűrűs szerkezetű vegyületek átalakulásánál. Erre példa a 11.6.7 ábrán bemutatott ciklobután bomlása.



**11.6.7 ábra:** Az aktivált komplex kialakulása a ciklobután bomlásánál.

A  $\Delta_r S_m^\# = 37,4 \text{ J/(mol.K)}$  pozitív aktiválási entrópia azt jelzi, hogy a gyűrű felbomlásánál az aktivált komplexben a molekulák rendezettsége kisebb, mint a kiindulási termékben.

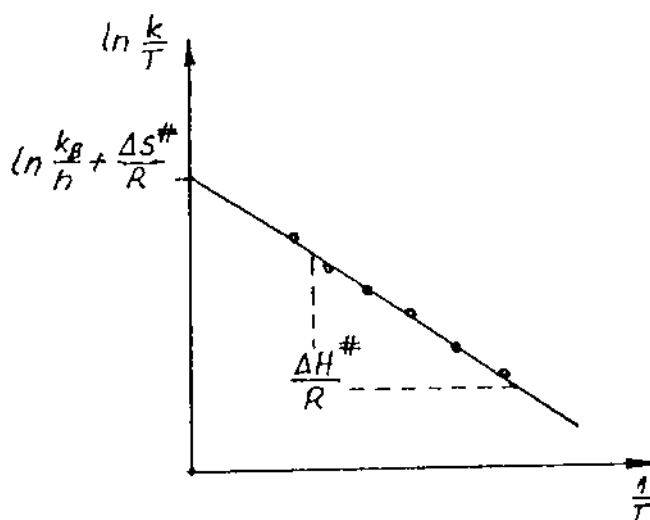
Vizsgáljuk meg, hogy az aktivált komplex elméletében mi felel meg az aktiválási energiának. Használjuk fel az aktiválási energia (11.6.1)-es összefüggéssel megadott definícióját. A műveletet elvégezve az eredmény:

$$E_a = RT^2 \left( \frac{\partial \ln k}{\partial T} \right) = \Delta_r H_m^\# + RT \quad (11.6.45)$$

Az aktiválási entalpia és entrópia kísérleti meghatározásához a (11.6.43)-as összefüggés szolgáltatja az alapot. Ezt átrendezve kapjuk:

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta_r S_m^\#}{R} - \frac{\Delta_r H_m^\#}{RT} \quad (11.6.46)$$

Ha a sebességi együttható és a hőmérséklet hányadosának logaritmusát az abszolút hőmérséklet reciprokének függvényében ábrázoljuk, ahogy azt a 11.6.8 ábra mutatja, akkor olyan egyenest kapunk, amelynek meredekségéből az aktiválási entalpia, tengelymetszetéből pedig az aktiválási entrópia meghatározható.



**11.6.8 ábra:** Az aktiválási entalpia és entrópia kísérleti meghatározása a linearizált Eyring egyenlet alapján

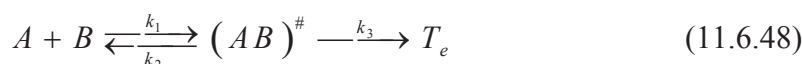


### 11.6.2.1 A katalízis értelmezése az aktivált komplex elmélete alapján

Vizsgáljuk meg a 11.3.1 fejezetben tárgyalt homogén katalitikus folyamatot az aktivált komplex elmélet alapján. Tekintsük a következő  $v_o$  sebességű kémiai reakciót, amelyben  $k_o$  jelenti a katalizátor nélküli sebességi együtthatót.



Ez a reakció az  $(AB)^\#$  aktivált komplex bomlásán keresztül megy.



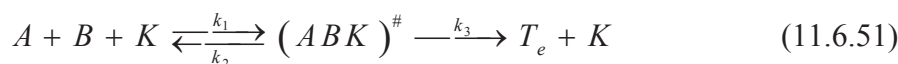
A sebességet az  $(AB)^\#$  aktivált komplex bomlása határozza meg  $k_o$  sebességi együtthatóval, amelynek értéke (11.6.40) szerint:

$$k_o = \frac{k_B T}{h} K_{AB}^\# \quad (11.6.49)$$

A (11.6.47)-as reakció sebessége a  $K$  jelű katalizátor jelenlétében jelentősen növekszik.



Ennél a reakciónál az aktivált komplex három molekulából alakul ki.



A reakciósebesség ebben az esetben is az  $(ABK)^\#$  aktivált komplex bomlási sebességétől függ (11.6.49)-hez hasonló módon.

$$k_1 = \frac{k_B T}{h} K_{ABK}^\# \quad (11.6.52)$$

Ahol  $K_{ABK}^\#$  egyenúlyi állandó:

$$K_{ABK}^\# = \frac{[ABK]^\#}{[A][B][K]} \quad (11.6.53)$$

A katalízis sebességnövelő hatékonyságát a  $K_K = k_1 / k_o$  hányados jellemzi. Ennek értéke (11.6.49)-es és (11.6.52)-es egyenletek szerint:

$$K_K = \frac{k_1}{k_o} = \frac{K_{ABK}^\#}{K_{AB}^\#} \quad (11.6.54)$$

Minél nagyobb  $K_K$  értéke, annál hatékonyabb a katalizátor. Ha figyelembe vesszük a (11.6.36)-es és (11.6.54)-os összefüggéseket, akkor azt kapjuk, hogy

$$K_K = \frac{[ABK]^\#}{[AB]^\# [K]} \quad (11.6.55)$$

Vegyük észre, hogy ez a hányados nem más, mint a katalizátor aktivált komplexhez történő kötődésének egyensúlyi állandója.



A fenti egyenlet azt fejezi ki, hogy katalizátor jelenlétében megváltozik az aktivált komplex szerkezete. Minél nagyobb a katalizátor aktivált komplexhez történő kötődési folyamatának egyensúlyi állandója, annál hatékonyabb a katalizátor.

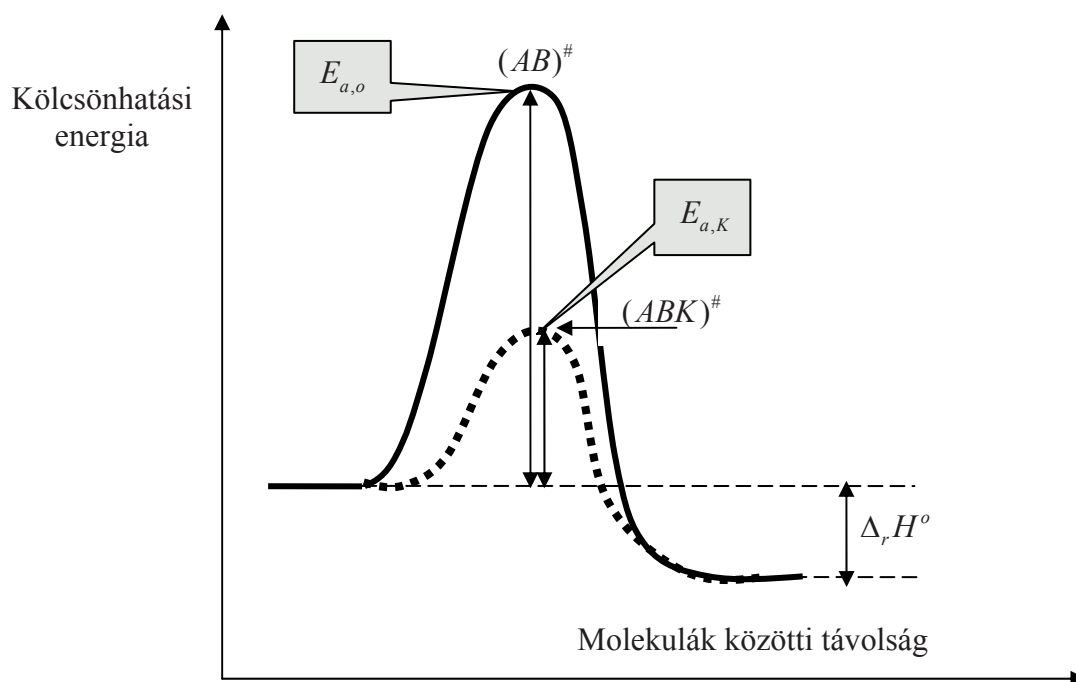
A **Pauling**<sup>1</sup> származó elképzelés abban nyújt segítséget a kémikusnak, hogy olyan katalizátor molekulákat keressen, amelyek minél nagyobb mértékben kötődjenek az átmeneti komplexhez.

Az is kiolvasható a (11.6.54)-es összefüggésből, hogy a katalizált reakció  $E_{a,K}$  aktiválási energiája kisebb, mint a katalizátor nélkülié ( $E_{a,o}$ ). Mivel  $K_K \gg 1$  ebből következik, hogy

$$K_K = \frac{k_1}{k_o} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_{a,K}}{RT}}}{A \cdot e^{-\frac{E_{a,o}}{RT}}} = e^{\frac{E_{a,o} - E_{a,K}}{RT}} \gg 1 \quad (11.6.57)$$

A fenti egyenlőség csak úgy teljesülhet, ha fennáll a  $E_{a,o} > E_{a,K}$  egyenlőtlenség. A katalizátor azáltal, hogy új reakcióutat nyit meg, csökkenti az aktiválási energia értékét. A katalizált és a katalizátor mentes reakció energiadiagramját a 11.6.9 ábra mutatja.

<sup>1</sup> Linus Pauling (1901-1992) amerikai kémikus

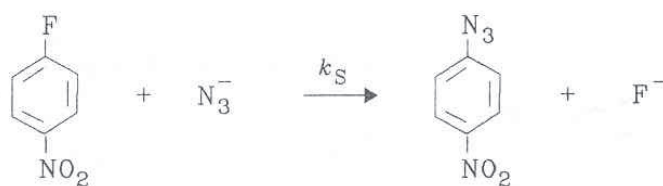


**11.6.9 ábra:** A potenciális energia változása katalizált (.....) és katalizátor mentes (—) reakciónál

### 11.6.3 A közeg hatása a reakciósebességre

Kísérleti tapasztalat, hogy az oldószer minősége nagymértékben befolyásolja a reakciósebességet. Ez alól csak azok a reakciók képeznek kivételt, amelyeknél az átmeneti komplex képződése során nem keletkezik gyök, és nem keletkeznek a kiindulási komponenseknél sokkal polárosabb, vagy éppen jóval kevésbé poláros átmeneti komplex. A ciklopentadién Diels-Alder reakcióban történő dimerizációja erre jó példa. Ennek a reakciónak a sebességi együtthatója gázfázisban és különböző polaritású oldószerben csak igen kismértékben különbözik.

Ha a kémiai átalakulás közbeeső lépését a polaritás viszonyok jelentős megváltozása kíséri, akkor az oldószer reakciósebességre gyakorolt hatása sokkal jelentősebb. Erre példa a 11.6.10 ábrán látható 4-fluoronitrobenzol különböző közegekben lejátszódó reakciója azid ionokkal.



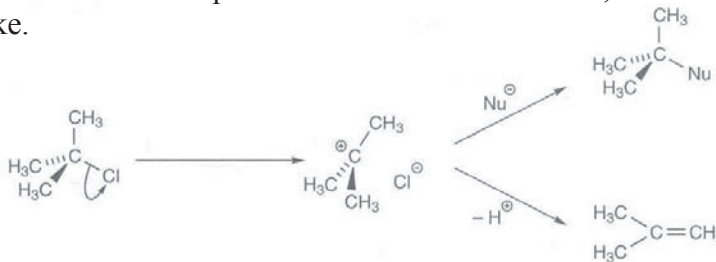
**11.6.10 ábra:** A 4-fluoronitrobenzol szubsztitúciós reakciója azid ionokkal.

A vizes közegű reakció sebességi együtthatója  $k = 4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Ha a vizet más oldószerrel helyettesítjük, akkor a  $k_S$ -el jelölt sebességi együttható jelentősen növekszik, ahogy azt az 11.6.1 táblázat mutatja a  $k_S / k_{\text{H}_2\text{O}}$  hányados értékét különböző oldószerben lefolytatott reakciók esetén.

**11.6.1 Táblázat:** Különböző típusú oldószer hatása a 4-fluoronitrobenzol reakció sebességi együtthatójára

oldószer	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{MeOH}$	$\text{Me}_2\text{SO}_4$	$\text{HCONMe}_2$	$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$
$k_S / k_{\text{H}_2\text{O}}$	1	1,6	$1,3 \cdot 10^4$	$4,3 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^6$

A táblázatban látható növekedési tendencia tipikus jellemzője anionok szubsztitúciós reakciójának. Minél inkább apoláris oldószer használunk, annál nagyobb a sebességi együttható értéke.



**11.6.11 ábra:** A t-butil-klorid bomlásának mechanizmusa

Nem minden reakcióra jellemző a fenti viselkedés. Például a t-butil-klorid bomlása során az oldószer polaritásának csökkenésével a reakció sebességi együtthatója csökken, ahogy azt a 11.6.2 Táblázat mutatja. Ennél a reakciónál az oldószer polaritásának csökkenésével a sebességi együttható is csökken. A vizes közegben 24 másodperces felezési idővel lejátszódó reakció a számítások szerint pentánban 220 millió év alatt feleződne meg. Mindkét példa jól szemlélteti azt, hogy az oldószernek igen jelentős hatása van a reakciósebességre. Ez a hatás a reaktáns molekulák és az átmeneti komplex solvatációjával kapcsolatos.

**11.6.2 Táblázat:** Különböző típusú oldószerek hatása a tercier butil-klorid sebességi együtthatójára.  $\epsilon_r$  a relatív permittivitást jelöli 20 °C-on.

oldószer	$H_2O$	$EtOH$	<i>aceton</i>	<i>benzol</i>	<i>pentán</i>
$\epsilon_r$	80,1	25,3	21,0	2,3	1,8
$k_S / k_{H_2O}$	1	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-9}$	$2,4 \cdot 10^{-11}$	$10^{-14}$

Az oldószerhatást értelmezhetjük az átmeneti komplex elmélet alapján. Tekintsük újra a (11.6.35)-ös sematikus reakciót, és vegyük az átalakulás (11.6.43)-as sebességi együtthatójának logaritmusát:

$$\ln k = \ln \frac{k_B T}{h} - \frac{\Delta_r G_m^\#}{RT} \quad (11.6.58)$$

A sebességi együttható értékét a hőmérsékleten kívül a  $\Delta_r G_m^\#$  aktiválási szabadentalpia határozza meg. Ez nem más, mint az aktivált komplex  $G_m^\#$  szabadentalpiájának és az  $A$  és  $B$  jelű reaktánsok  $G_{m,A}^o$  és  $G_{m,B}^o$  szabadentalpia összegének a különbsége, ahogy azt a 11.6.12. ábra is mutatja.

$$\Delta_r G_m^\# = G_m^\# - (G_{m,A}^o + G_{m,B}^o) \quad (11.6.59)$$

A fenti összefüggésből látszik, hogy az oldószer cseréje miatt a  $\Delta_r G_m^\#$  aktiválási szabadentalpia két ok miatt is változhat. Az egyik ok az  $(AB)^\#$  aktivált komplex-, a másik meg az  $A$  és  $B$  reaktánsok solvatációjával kapcsolatos.

Az oldószerhatás értelmezésére vizsgáljunk meg a (11.6.47)-es reakciót két különböző közegben. Először az  $O$ -jelű közegben, majd cseréljük ki az oldószert  $S$  - jelűre. Az  $O$ -jelű oldószerben a reakció sebességi együtthatóját jelöljük  $k_o$ -al, míg az  $S$ -jelű közegben  $k_s$ -el. Az  $A$  és  $B$  reaktánsok szabadentalpiája különbözik a két oldószerben. Ez a különbség a  $\Delta_s G_{m,O \rightarrow S}^o$  solvatációs szabadentalpiával kapcsolatos:

$$\Delta_s G_m^o (O \rightarrow S) = G_{S,A}^o + G_{S,B}^o - (G_{O,A}^o + G_{O,B}^o) \quad (11.6.60)$$

Ugyanígy kifejezhetjük az aktivált komplex szabadentalpiájában mutatkozó  $\Delta_{tr}G_m^\#$  különbséget<sup>1</sup>.

$$\Delta_{tr}G_m^\# = G_S^\# - G_O^\# \quad (11.6. 61)$$

Az  $O$  oldószerben a reaktánsok és az aktivált komplex szabadentalpiájának különbsége, az aktiválási szabadentalpia

$$\Delta_rG_O^\# = G_O^\# - (G_{O,A}^o + G_{O,B}^o) \quad (11.6. 62)$$

Ugyanez a mennyiség az  $S$ -jelű oldószerben:

$$\Delta_rG_S^\# = G_S^\# - (G_{S,A}^o + G_{S,B}^o) \quad (11.6.63)$$

Mivel  $\Delta_rG_O^\# \neq \Delta_rG_S^\#$  ezért a sebességi együtthatók is különböznek  $k_o \neq k_s$ . A (11.6.48)-os összefüggés alapján képezzük a sebességi együtthatók  $k_s / k_o$  hányadosának logaritmusát:

$$\ln \frac{k_s}{k_o} = -\frac{\Delta_rG_S^\# - \Delta_rG_O^\#}{RT} \quad (11.6.64)$$

A fenti egyenletek összevonása után kapjuk, hogy

$$RT \ln \frac{k_s}{k_o} = -\left\{ \left[ G_S^\# - (G_{S,A}^o + G_{S,B}^o) \right] - \left[ G_O^\# - (G_{O,A}^o + G_{O,B}^o) \right] \right\} \quad (11.6.65)$$

Ezt összevetve a (11.6.59)-es egyenlettel, eredményül azt kapjuk, hogy a sebességi együtthatók hányadosa az aktivált komplex szabadentalpiájának különbségétől és a szolvatációs szabadentalpiától függ. E két szabadentalpia viszonya határozza meg a sebességi együttható változásának irányát és nagyságát.

$$RT \ln \frac{k_s}{k_o} = -\Delta_{tr}G_m^\# + \Delta_sG_{m,O \rightarrow S}^o \quad (11.6.66)$$

A közeg sebességet befolyásoló hatása egyrészt függ az átmeneti komplexek szabadentalpia különbségétől, másrészt meg függ a szolvatációs szabadentalpiától. A két mennyiség közül  $\Delta_{tr}G_m^\#$  a domináns, ha a töltések az átmeneti komplexben jelennek meg, és  $\Delta_sG_{m,O \rightarrow S}^o$  a meghatározó, ha a reaktáns molekulák közt van ion.

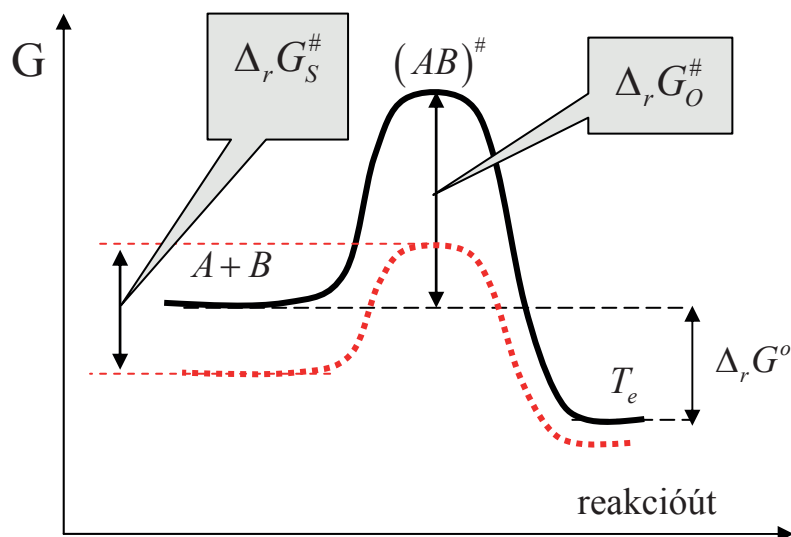
Példaként először vizsgáljuk meg a *t*-butil klorid 11.6.9 ábrán bemutatott reakcióját. Ennek első lépésében átmeneti komplexként trimetil-karbénium-kation és kloridion keletkezik. Az átmeneti komplex számára energetikailag kedvezőbb egy polárosabb (nagyobb relatív permittivitású) közeg. Ekkor nagyobb a sebességi együttható. Vizsgáljuk meg azt, hogy mi történik, ha csökkenő relatív permittivitású oldószerekben tanulmányozzuk a reakciót.

<sup>1</sup> A *tr* alsó index a „transition state” átmeneti komplexre utal.

Ehhez határozzuk meg, hogy mekkora energia (szabadentalpia) szükséges ahhoz, hogy izoterm körülmények között egy iont, vagy az ionos jellegű aktivált komplexet átvigyük egy adott  $\epsilon_{r,O}$  dielektromos állandójú közegből egy másikba ( $\epsilon_{r,S}$ ). Ennek a folyamatnak a szolvatációs szabadentalpia változására a (7.2.22)-es egyenlet szerint:

$$\Delta_{tr}G_m^\# = -\frac{N_{Av}e^2}{8\pi} \cdot \frac{z^2}{a_r} \left( \frac{1}{\epsilon_{r,O}} - \frac{1}{\epsilon_{r,S}} \right) \quad (11.6.67)$$

Ebből látszik, hogy minél kevésbé poláros oldószert használunk ( $\epsilon_{r,S} < \epsilon_{r,O}$ ),  $\Delta_{tr}G_m^\#$  annál pozitívabb és a (11.6.55)-ös egyenlet alapján annál kisebb a  $k_s/k_o$  hányados, tehát az oldószer polaritásának csökkenésével a reakció sebességi együtthatója is csökken, ahogy azt a 11.6.2 Táblázat adatai is mutatják. Mivel a terc-butil klorid molekulának nincs töltése, így az oldószer polaritásának hatása a  $\Delta_s G_{m,O \rightarrow S}^o$  mennyiségre elhanyagolható. Ebből következik, hogy a sebességi együtthatót az aktivált komplex szolvatációjával kapcsolatos  $\Delta_{tr}G_m^\#$  szabadentalpia határozza meg. Az oldószercsere hatását mutatja a 10.6.12 ábra. A folytonos vonal mutatja a reakció szabadentalpia változását az aktivált komplex kialakulása és bomlása során, nagyobb relatív permittivitású oldószerben. A szaggatott vonal a kisebb polaritású oldószerhez tartozó függést mutatja. Ehhez kisebb aktiválási szabadentalpia tarozik, ezért a sebességi együttható értéke nagyobb.



**11.6.12 ábra:** A (11.6.9)-es reakció szabadentalpiájának változása az átmeneti komplex kialakulása és felbomlása során nagyobb relatív permittivitású ( — ) és kisebb relatív permittivitású ( ..... ) oldószerben.

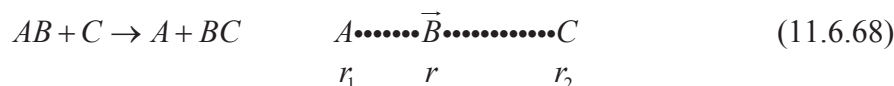
Fordított hatás mutatkozik a 11.6.10 ábrán bemutatott 4-fluoronitrobenzol azid ionokkal történő reakciójánál. Itt az azid ion töltése miatt az oldószer relatív permittivitása erősen befolyásolja a  $\Delta_s G_{m,O \rightarrow S}^o$  szolvatációs szabadentalpiát. Ahogy az oldószer polaritása csökken ( $\varepsilon_{r,S} < \varepsilon_{r,O}$ ), a  $\Delta_s G_{m,O \rightarrow S}^o$  szolvatációs szabadentalpia úgy növekszik. Ez pedig a (11.6.66)-6s egyenlet szerint a  $k_S/k_o$  hányados növekedését idézi elő. Ezt mutatják a 11.6.1 Táblázat adatai. Ebben az esetben a közegnek az aktivált komplex szabadentalpiájára gyakorolt hatása elhanyagolható.



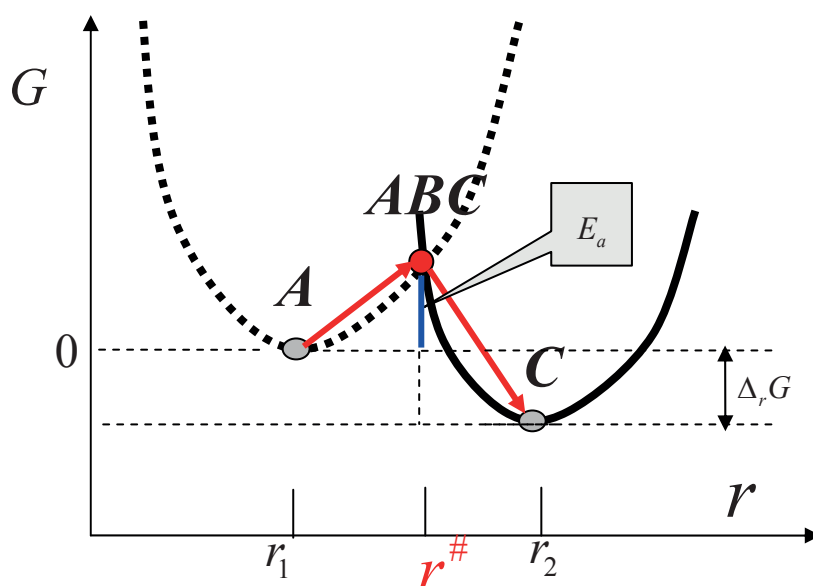
### 11.6.3.1 Sav és bázis katalizált reakciók sebességi együtthatójának és a disszociációs együtthatójának a kapcsolata

A 11.3.1.1 fejezetben vizsgáltuk a savak és bázisok által katalizált kémiai reakciókat. Megállapítottuk, hogy a katalízis hatékonyságát a (11.3.20)-as Bronsted egyenlettel jellemezhetjük.

Vizsgáljuk meg azt az egyszerű sematikus reakciót, amelyben az  $AB$  kötés felszakad és a  $B$  jelű atom az  $A$  jelűtől fokozatosan távolodva, egyre közelebb kerül a  $C$  jelű atomhoz, majd azzal összekapcsolódik.



Ha feltételezzük, hogy a folyamat során az  $A$ - $C$  atomtávolság állandó, akkor ez lehetővé teszi a reakció szabadentalpia-változásának egyszerűbb leírását. A fenti ábrán  $r_1$  jelöli az  $A$  atom és  $r_2$  a  $C$  atom egyensúlyi helyzetét,  $r$  pedig a köztük lévő helykoordinátát.



**11.6.13 ábra:** energiájának megváltozása a reakció előrehaladása során

A 11.6.13 ábra mutatja, hogyan változik a szabadentalpia az atomok közötti  $r$  távolság függvényében. Mindkét atom környezetében a szabadentalpia változását parabola szerű-függvény írja le. Ezeknek minimum pontja az  $r_1$  és  $r_2$  helykoordinátáknál van. A két parabola metszéspontja adja meg az aktivált komplex szabadentalpiáját. Mivel a reakció során az  $A$  és  $C$  atommagok helyzete nem változik, ezért azt mondhatjuk, hogy aktivált komplex képződés során az entrópia-változás elhanyagolható mértékű. Ennek

következtében a  $r^\#$  és  $r_1$  helyhez tartozó  $\Delta_r G^\#$  szabadentalpia változás az  $E_a$  aktiválási energiával egyezik meg:  $\Delta_r G^\# \simeq E_a$ .

Az  $r_1 \leq r \leq r_2$  távolság növekedésével az energia növekszik az átmeneti komplexumhoz tartozó maximális energia értékig, majd pedig a kötések átrendeződése után az újra csökken. **Evans** és **Polányi** az  $AB + C \rightarrow A + BC$  folyamat energia átmenetét két olyan lineáris függvénnyel írja le, amelyek az átmeneti komplexnél metszik egymást, ahogy azt a 11.6.13 ábra mutatja. Először írjuk fel az  $A \rightarrow ABC$  egyenes egyenletét.

$$G_{A \rightarrow ABC}(r) = m_1(r - r_1) \quad (11.6.69)$$

Ahol  $m_1 > 0$  az egyenes meredeksége. Ebből a választásból következik, hogy  $G_A(r = r_1) = 0$ .

A (11.6.69)-es összefüggés segítségével meghatározhatjuk az aktiválási energia értékét az  $r = r^\#$  helyettesítéssel.

$$E_a = m_1(r^\# - r_1) \quad (11.6.70)$$

Az  $ABC \rightarrow C$  egyenes egyenletének felírásához induljunk ki abból, hogy a szabadentalpia az  $r = r^\#$  helyen éppen az aktiválási energia  $G(r^\#) = E_a$ . E feltételt kielégíti az alábbi választás:

$$G_{ABC \rightarrow C}(r) = m_2(r - r^\#) + E_a \quad (11.6.71)$$

Ahol  $m_2 < 0$  a meredekség. A fenti összefüggés segítségével meghatározhatjuk az  $r = r_2$  helyen a  $C$  atom egyensúlyi szabadentalpiáját:

$$G_C(r = r_2) = m_2(r_1 - r^\#) + E_a \quad (11.6.72)$$

A  $\Delta_r G^o$  reakció szabadentalpia  $G_C$  és  $G_A$  különbsége. Mivel  $G_A = 0$ , ebből következik, hogy

$$\Delta_r G^o = G_C - G_A = m_2(r_1 - r^\#) + E_a \quad (11.6.73)$$

A (11.6.70)-es egyenletből kifejezhetjük  $r^\#$ -ot, majd ezt helyettesítsük be a fenti kifejezésbe. Az eredmény:

$$\Delta_r G^o = m_2 \left[ r_1 - \left( \frac{E_a}{m_1} + r_1 \right) \right] + E_a \quad (11.6.74)$$

Ebből fejezzük ki az aktiválási energiát.

$$E_a = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \Delta_r G^\circ - \frac{m_1 m_2}{m_1 - m_2} (r_2 - r_1) > 0 \quad (11.6.75)$$

A fenti összefüggés lineáris kapcsolatot jelent az aktiválási energia és a reakció szabadentalpia között.

$$E_a = a \cdot \Delta_r G^\circ + b \quad (11.6.76)$$

Ahol

$$a = m_1 / (m_2 - m_1) < 0 \quad b = \frac{m_1 m_2}{m_1 - m_2} (r_2 - r_1) > 0 \quad (11.6.77)$$

A (11.6.76)-os összefüggésből levonhatjuk azt a következtetést, hogy minél stabilabb a termék molekula (minél negatívabb  $\Delta_r G^\circ$ ), annál kisebb az aktiválási energia és annál gyorsabb az átalakulás. Fontos kihangsúlyozni, hogy a (11.6.76)-os lineáris kapcsolat nem általános, alkalmazni csak azonos típusú reakciókra lehet, számos esetben nem teljesül ez a lineáris kapcsolat.

A továbbiakban megmutatjuk azt, hogy az aktiválási energia és a reakció szabadentalpia közötti lineáris kapcsolat következménye a (11.3.20)-as Bronsted egyenlet. A savkatalizált reakció (11.3.8)-as sebességi együtthatóját kifejezhetjük az aktiválási energia segítségével. A (11.6.4)-es egyenlet alapján írhatjuk, hogy

$$\ln k^* = \ln A - \frac{E_a}{RT} = \ln A - \frac{a \cdot \Delta_r G^\circ + b}{RT} \quad (11.6.78)$$

Ha az  $AB + C \rightarrow A + BC$  reakció a sav disszociációját jelöli, akkor  $\Delta_r G^\circ$ -t kifejezhetjük a disszociáció  $K_d$  együtthatójával.

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_d \quad (11.6.79)$$

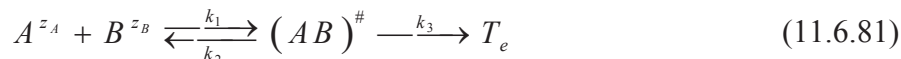
A fenti két egyenlet összevonásával kapjuk, hogy

$$\ln k^* = a \cdot \ln K_d + \ln A - \frac{b}{RT} \quad (11.6.80)$$

Ha az  $e$  alapú logaritmust átváltjuk 10-es alapú logaritmusra, és az állandókat összevonjuk, akkor megkapjuk a (11.3.20)-as egyenletet.

### 11.6.3.2 Az ionerősség hatása a sebességi együtthatóra

A 11.3.1.1 fejezetben vizsgáltuk a kinetikus sóhatást. Megállapítottuk, hogy ionreakcióknál a sebességi együttható értékét az ionerősség is befolyásolja. Ezt a függést értelmezzük az aktivált komplex elmélet alapján.



A bruttó reakciósebességet az aktivált komplex bomlásának sebessége határozza meg:

$$v = k \cdot [A][B] = k_3 [AB]^{\#} \quad (11.6.82)$$

A 11.6.2 fejezetben megmutattuk, hogy a  $k$  sebességi együttható kifejezhető az aktivált komplex képződésének  $K^{\#}$  egyensúlyi állandójával.

$$k = \frac{k_B T}{h} K^{\#} \quad (11.6.83)$$

Szigorúan véve a (11.6.36)-os összefüggésbe aktivitásokat kell írni, ezért írhatjuk, hogy

$$K^{\#} = \frac{[AB]^{\#}}{[A][B]} \cdot \frac{\gamma_{A,B}^{\#}}{\gamma_A \gamma_B} \quad (11.6.84)$$

Fejezzük ki az  $[AB]^{\#}$  koncentrációt a fenti egyenletből és helyettesítsük be (11.6.71)-es sebességi egyenletbe. Az eredmény

$$v = k \cdot [A][B] = k_3 K^{\#} [A][B] \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{A,B}^{\#}} \quad (11.6.85)$$

Ebből fejezzük ki a sebességi együtthatót az aktivitási koefficiensek segítségével:

$$\ln k = \ln k_o + \ln \gamma_A + \ln \gamma_B - \ln \gamma_{A,B}^{\#} \quad (11.6.86)$$

Ahol  $\ln k_o = \ln k_3 K^{\#}$

Használjuk ki a (7.1.136)-os Debye-Hückel egyenletet ( $\log \gamma_{\pm} = -A |z_i z_j| \sqrt{I_m}$ ) és mindegyik aktivitási koefficiens fejezzük ki az ionerősséggel.

$$\ln k = \ln k_o - A(z_A^2 + z_B^2) \sqrt{I} + A(z_A + z_B)^2 \sqrt{I_m} \quad (11.6.87)$$

Ahol figyelembe vettük, hogy az aktivált komplex töltése  $(z_A + z_B)$ . A (11.6.87)-es egyenlet átalakítása után megkapjuk, hogyan függ a sebességi együttható az ionerősségtől.

$$\log k^* = \log k_o + 2z_A z_B A \sqrt{I_m} \quad (11.6.88)$$

Ennek az eredménynek a diszkussziója a 11.3.1.1 fejezetben található meg.

### 11.6.4 A nyomás hatása a reakciósebességre oldatreakcióknál

Az aktivált komplex elmélete lehetőséget ad arra is, hogy a sebességi együttható nyomásfüggését is megvizsgáljuk. A sebességi együtthatóra vonatkozó 11.6.43-as Eyring egyenletet a  $p$  nyomás szerint - állandó hőmérséklet mellett - differenciálva, a következő kifejezés adódik:

$$\left( \frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T = - \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial p} \right)_T \quad (11.6.89)$$

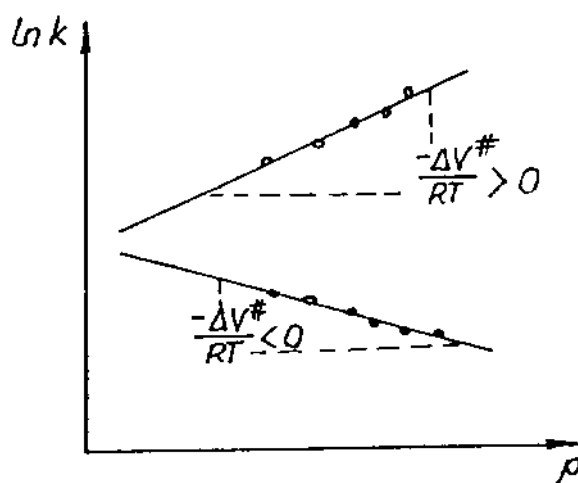
Mivel  $\left( \frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial p} \right)_T = \Delta V^\ddagger$ , a fenti összefüggés a következő végleges formába írható:

$$\left( \frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad (11.6.90)$$

ahol  $\Delta V^\ddagger$  aktiválási térfogat az aktivált komplex parciális moláris térfogata és a kiindulási anyagok parciális moláris térfogatainak összege közötti különbség. A (11.6.90)-es egyenlet segítségével levonható az a következtetés, hogy a sebességi együttható csak kis mértékben függ a nyomástól. Pl.  $\Delta V^\ddagger = 1 \text{ cm}^3/\text{mol}$  aktiválási térfogat esetén  $T = 300 \text{ K}$ -en 1000-szeres nyomásnövelés a sebességi együttható értékét csak kb. 4% -kal változtatja meg. Az aktiválási térfogat numerikus értékét a (11.6.90)-es egyenlet alapján grafikusán határozhatjuk meg. Ennek integrált alakja

$$\ln k = - \frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \cdot p + \text{konst} \quad (11.6.91)$$

Ha  $\ln k$ -t ábrázoljuk a nyomás függvényében, akkor egyenest kapunk, amelynek meredeksége adja meg  $\Delta V^\ddagger / RT$  értékét, ahogy azt a 11.6.14 ábra mutatja.



11.6.14 ábra: Az aktiválási térfogat meghatározása

Ha az aktiválási térfogat negatív, akkor a nyomás növelése gyorsítja a reakciót.  $\Delta V^\ddagger > 0$  esetben a reakció sebessége csökken a nyomás növelésével.

Olyan reakcióknál, amelyeknél nincs jelentős polaritásváltozás,  $\Delta V^\ddagger$  pozitív érték, mert az aktivált komplexben a felbomló molekula kötése meglaazulnak, így az átmeneti komplex parciális moláris térfogata nagyobb, mint a komponensek parciális moláris térfogatainak összege.

## 11.7 Kémiai reakciók izolált rendszerekben (adiabatikus kinetika)

Igen gyakran lehetetlen állandó hőmérsékletet biztosítani a kémiai átalakulás során. Ha például a reakció igen gyors, és a reakcióhő jelentős, akkor az izoterm körülmények megvalósítását jelentősen megnehezítheti a reakciótér és a termosztát közti hőátadás viszonylag lassú volta.

Adiabatikus körülmények között lejátszódó kémiai reakcióknál a sebességi együttható hőmérsékletfüggésének ismeretében meghatározhatjuk a változó hőmérsékletű reaktív rendszerben lejátszódó folyamatok kinetikáját.

Példaként tekintsük az állandó  $V$  térfogatú izolált rendszerben az



típusú elsőrendű reakciót. A reakciósebesség:

$$v = -\frac{d[B]}{dt} = k(T)[B] = A \cdot e^{-E_a/RT} [B] \quad (11.7.2)$$

Az átalakulás során -a reakcióhő miatt - fokozatosan változik a rendszer hőmérséklete. Exoterm folyamatoknál a hőmérséklet emelkedik, endotermeknél pedig csökken. A hőmérséklet hatása a reakciósebességre az Arrhenius egyenlettel vehető figyelembe. A hőmérsékletváltozás a reakcióhő előjelétől és nagyságától, a reaktív rendszer tömegétől és fajlagos hőkapacitásától függ.

Az egyszerűség kedvéért tegyük fel, hogy a  $C_V$  a reakcióelegy fajlagos hőkapacitása és a  $\rho$  átlagos sűrűség nem változik a folyamat során. Ekkor az egységnyi térfogatra vonatkoztatott hőmérsékletváltozás kifejezhető a  $v$  reakciósebességgel a  $q$  reakcióhővel, és az egységnyi térfogatra vonatkoztatott  $q_V$  reakcióhővel.

$$-vq = -\frac{dq_v}{dt} = \frac{C_V m}{V} \frac{dT}{dt} = C_V \rho \frac{dT}{dt} \quad (11.7.3)$$

ahol  $m$  a reaktív rendszer tömegét jelöli. A fenti egyenletet összevonva a (11.7.2)-es kifejezéssel, a hőmérséklet időbeli változására a következő differenciálegyenletet kapjuk:

$$\frac{dT}{dt} = -v \frac{q}{C_V \rho} = -\frac{q}{C_V \rho} A e^{-E_a/RT} [B] \quad (11.7.4)$$

A (11.7.2)-es és (11.7.4)-es egyenletek összevetésével megkapjuk koncentráció és hőmérséklet kapcsolatát leíró differenciálegyenletet:

$$\frac{d[B]}{dT} = \frac{C_V \rho}{q} = \beta \quad (11.7.5)$$

Ennek a megoldása egyszerű, ha elhanyagolhatjuk  $\beta$  lehetséges hőmérséklet-függését. A  $t = 0$ -ra vonatkozó kezdeti feltétel ( $t = 0$ ,  $T = T_o$  és  $[B] = [B]_o$ ) figyelembevételével a megoldás a következő:



$$[B] = [B]_o + \beta(T - T_o) \quad (11.7.6)$$

azaz a hőmérsékletváltozás és a koncentrációváltozás között egyenes arányosság áll fenn. Az arányossági tényező ( $\beta$ ) exoterm reakciónál negatív ( $t > 0$ ,  $[B] < [B]_o$ ,  $T > T_o$ ), endoterm folyamatoknál pedig pozitív ( $t > 0$ ,  $[B] > [B]_o$ ,  $T < T_o$ ) ék. A (11.7.6)-os egyenlet jelentősége abban áll, hogy elsőrendű adiabatikus folyamatoknál a hőmérséklet méréséből következtethetünk a pillanatnyi koncentrációra.

A továbbiakban a reakciósebesség időbeli változásával foglalkozunk. Az izoterm reakciókinetikánál láttuk, hogy nem összetett reakciónál - az autokatalitikus folyamatok kivételével - a reakciósebesség a reakció előrehaladtával csökken. Ez nem mindig teljesül adiabatikus körülmények között. Exoterm reakciónál ugyanis a hőmérséklet emelkedése miatt a sebességi együttható értéke növekszik. A reakció sebességének növekedése vagy csökkenése attól függ, hogy a (11.7.2)-es egyenletben szereplő tagok közül  $k(T)$  növekedése vagy  $[A]$  csökkenése lesz-e a meghatározó.

A hőmérséklettől és az összetételtől függő reakciósebesség időbeli megváltozását a következőképpen írhatjuk fel:

$$\frac{dv}{dt} = \left( \frac{\partial v}{\partial [B]} \right) \bigg|_T \frac{d[B]}{dt} + \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right) \bigg|_{[B]} \frac{dT}{dt} \quad (11.7.7)$$

Vegyük figyelembe, hogy elsőrendű reakciónál

$$\left( \frac{\partial v}{\partial [B]} \right) \bigg|_T = k = \frac{v}{[B]} \quad (11.7.8)$$

valamint azt, hogy

$$\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right) \bigg|_{[A]} = A \cdot [B] \cdot e^{-E_a/RT} \cdot \frac{E_a}{RT^2} = v \frac{E_a}{RT^2} \quad (11.7.9)$$

A (11.7.4)-es és (11.7.5)-ös összefüggések felhasználásával a (11.7.3)-as egyenletet a következőképpen írhatjuk át:

$$\frac{dv}{dt} = -v^2 \left( \frac{1}{[B]} + \frac{E_a}{\beta RT^2} \right) \quad (11.7.10)$$

A fenti egyenletből látszik, hogy a reakciósebesség időbeli változását  $\frac{1}{[B]} + \frac{E_a}{\beta RT^2}$  összeg előjele határozza meg. Ha a zárójelben lévő kifejezés értéke pozitív (ez mindig igaz endoterm reakciónál), akkor a reakciósebesség monoton csökken. Exoterm reakciónál ( $\beta < 0$ ), ha

$$\frac{1}{[B]} + \frac{E_a}{\beta RT^2} < 0 \quad (11.7.11)$$

akkor a reakció kezdeti szakaszában a reakciósebesség növekszik. Mivel reakció előrehaladása során  $[B]$  csökken ( $1/[B]$  növekszik), ezért a sebesség növekedésének üteme is csökken. Ha az A-jelű reaktáns fogyása során eléri az  $[B]^*$  koncentráció értéket

$$[B]^* = -\frac{\beta RT^2}{E_a} \quad (11.7.12)$$

akkor ennél a koncentrációnál a reakciósebesség maximális, majd monoton csökken a végső zérus érték felé. Általában azt mondhatjuk, hogy hőtermelő reakcióknál adiabatikus körülmények között sajátos autokatalitikus viselkedés a jellemző. A reakcióhő a folyamat termékének tekinthető, amely  $k(T)$  hőmérséklet-függésén keresztül gyorsítja, azaz katalizálja a reakciót. Erősen exoterm reakciónál ez a gyorsulás robbanáshoz is vezethet.



***Lars Onsager (1903-1976) norvég származású amerikai kémikus***

*Az oslói születésű Onsager vegyészmérnöki tanulmányait a Norvég Technológiai Főiskolán kezdte meg. Diplomájának megszerzése után kis kitérők után Zürichbe ment, ahol két éves tartózkodása alatt rövid ideig együtt dolgozott Debye-jal és Hückellel. 1928-ban az amerikai Baltimoreba ment, ahol 5 évig dolgozott. Ebben az időszakban publikálta legnagyobb hatást kiváltó dolgozatait. 1933-ban a Yale egyetem munkatársaként védi meg kémiai témájú PhD dolgozatát. Ezt követően több vezető amerikai egyetemen tanított és végzett kutatómunkát. Az irreverzibilis folyamatok termodinamikáját vizsgálva felismerte a róla elnevezett szimmetria-összefüggéseket, amelyekért 1968-ban kémiai Nobel-díjjal jutalmazták.*

## 12 TRANSPORTFOLYAMATOK ÁLTALÁNOS JELLEMZÉSE

Egy termodinamikai rendszer állapota lehet időben állandó, vagy változó (nem-egyensúlyi). Az időben állandó rendszereket két nagy csoportra oszthatjuk: **egyensúlyban lévő rendszerekre** és **stacionárius rendszerekre**. Ez utóbbiak nincsenek termodinamikai egyensúlyban, ezért időbeli állandóságukat külső beavatkozással kell fenntartani. Az időben végbemenő folyamatokat is két nagy csoportra oszthatjuk: kémiai átalakulásokra és mozgásokra. Kémiai átalakulásokkal a reakciókinetika foglalkozik, míg termodinamikai mennyiségek áramlása a transzportfolyamatok tárgykörébe tartozik.

Időben változó nem-egyensúlyi termodinamikai rendszerek alapvető tulajdonsága az egyensúlyra való törekvés. Ez a folyamat az intenzív állapotváltozók (hőmérséklet, nyomás, kémiai potenciál) térbeli eloszlásának megváltozásával jár együtt. Egyensúlyban ezeknek a mennyiségeknek az eloszlása homogén, azaz értékük a rendszer minden pontjában azonos. Ha ez a feltétel nem teljesül, akkor olyan **kiegyenlítődési folyamat** indul el, amely az intenzív állapotjelzők inhomogenitásának mértékét csökkenti. Például eltérő hőmérsékletű testek kölcsönhatása hőmérséklet-kiegyenlítődést eredményez. Egyensúlyban a hőmérséklet a rendszer minden pontjában azonos. Ugyanez mondható el a nyomásról (a mechanikai feszültségről) és a kémiai potenciálról is.

Az intenzív állapotváltozók kiegyenlítődésére való törekvése maga után vonja az extenzív jellegű mennyiségek áramlását. Például a hőmérséklet-kiegyenlítődési folyamatban energiaáram lép fel, a belső energia áramlik a melegebb helyről a hidegebb irányába. Eltérő kémiai potenciálú rendszerekben (oldatban) anyagáram jön létre, a nagyobb kémiai potenciálú (nagyobb koncentrációjú) helyről komponens áramlik a kisebb kémiai potenciálú (kisebb koncentrációjú) helyre.

Azokat a folyamatokat, amelyek során energia, anyag, töltés vagy valamilyen más extenzív jellegű mennyiség egyik helyről egy másik helyre jut el, **transzportfolyamatoknak** nevezzük. Transzportfolyamatok megjelenése mindig valamilyen hordozó mozgásával függ össze. Ilyen hordozók lehetnek:

- **részecskék** (atomok, molekulák és ionok), amelyek anyagot, energiát, impulzust és töltést hordozhatnak,
- **elektronok**, amelyek energiát, impulzust és töltést hordozhatnak,
- **fotonok**, amelyek energiát hordozhatnak.

A transzportfolyamatok jellemzésénél alapvető fontosságú mennyiségek: az extenzív mennyiség **árama** és az áramot létrehozó hatás, a **termodinamikai hajtóerő**.

Az extenzív mennyiségek áramát az áramsűrűséggel (fluxussal) jellemezhetjük. Ez megadja a szóban forgó mennyiség egységnyi keresztmetszeten történő áthaladásának mértékét egységnyi idő alatt. Egy tetszőleges  $E$  extenzív mennyiségre vonatkozó  $\mathbf{j}_E$  áramsűrűség:

$$\mathbf{j}_E = \rho_E \cdot \mathbf{v} \quad (12.1)$$

ahol  $\rho_E$  az extenzív mennyiség sűrűsége,  $\mathbf{v}$  pedig a sebessége.

Mivel az áramot nemcsak nagysága, hanem iránya is jellemzi, ezért az áramsűrűség vektor mennyiség. A következőkben az általunk vizsgált extenzív mennyiség áramsűrűségének jelét és mértékegységét adjuk meg:

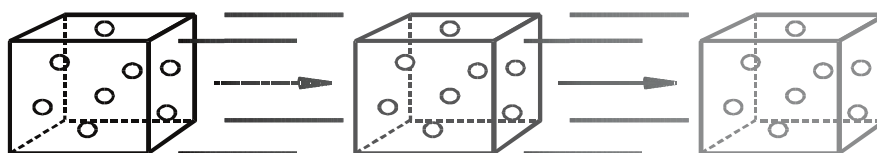
komponensáram sűrűség:  $\mathbf{j}_n [\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}]$ ,

energiaáram sűrűség:  $\mathbf{j}_U [\text{J m}^{-2}\text{s}^{-1}]$ ,

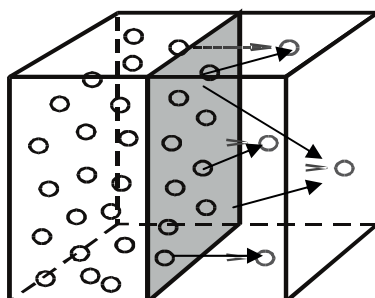
impulzusáram sűrűség:  $\mathbf{j}_i [\text{kg m}^{-1}\text{s}^{-2}]$ .

töltésáram sűrűség:  $\mathbf{j}_Q [\text{Coulomb} \cdot \text{m}^{-2}\text{s}^{-1}]$

A transzportfolyamatokat megkülönböztethetjük aszerint, hogy együtt járnak-e makroszkopikus mozgással vagy sem. Eszerint beszélhetünk **áramlásos (konvektív)** és **vezetési (konduktív)** transzportfolyamatokról. A kétféle transzport különbségét a 12.1. ábra szemlélteti.



**konvektív anyagtranszport:** molekulahalmaz együttes elmozdulása



**konduktív anyagtranszport:** molekulák elmozdulása “nyugvó közegben”

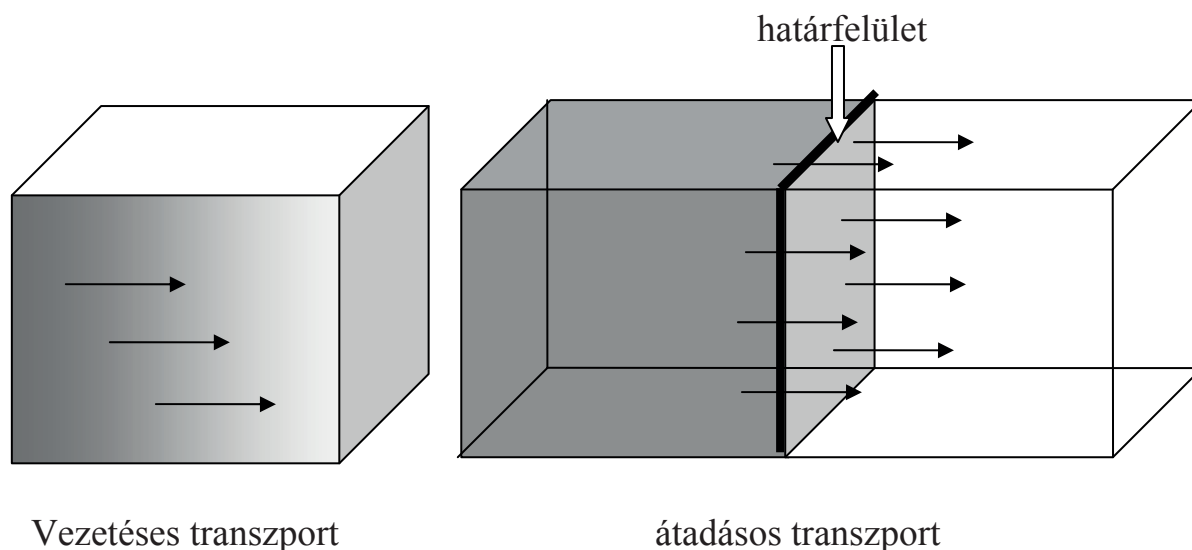
### 12.1. ábra: A konvektív és konduktív anyagtranszport szemléltetése

Áramlás esetén a fázisok mozognak. Ha a vizsgált termodinamikai test  $\mathbf{v}$  áramlási sebességgel változtatja a helyét, akkor vele együtt mozog az összes extenzív jellegű mennyiség is. A konvektív áramsűrűség ekkor is a szóban forgó extenzív mennyiség sűrűségének és az áramlási sebességnek a szorzata. Megjegyezzük, hogy a 12.1-es egyenletben  $\mathbf{v}$  konvektív transzport esetén a közeg sebessége, míg konduktív transzportban az extenzív mennyiség részecskéinek átlagos sebessége. Folyadékok és gázok áramlásával (konvektív transzportjával) a 12.4. fejezetben foglalkozunk.

Vezetési transzport közben maga a fázis nyugalomban van, csak egy vagy több extenzív mennyiség áramlik. Ilyen konduktív transzportfolyamat a hővezetés és a diffúzió.

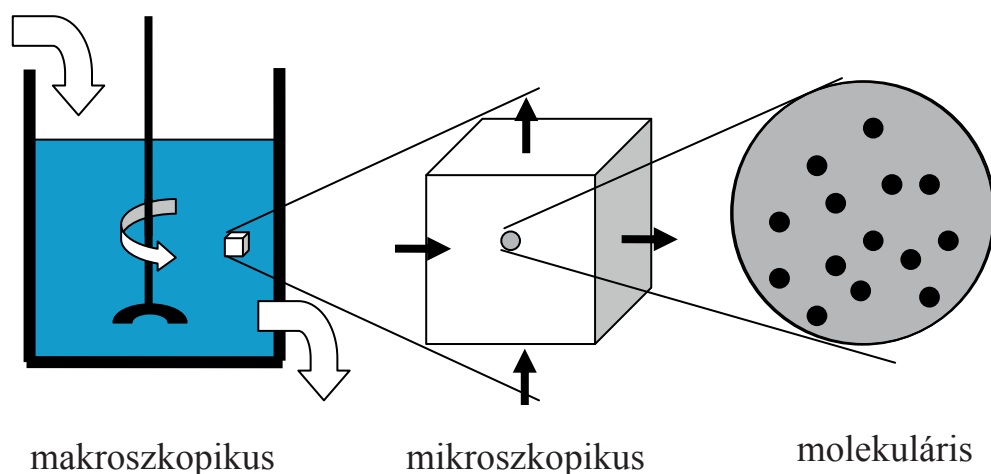
Vezetékes transzport áramlás közben is lejátszódhat. Ennek legszebb példája az impulzustranszport áramló közegben.

Transzportfolyamatok nem csak homogén fázisban, hanem heterogén rendszerek esetén, a fázisok között is lejátszódhatnak. **Átadási transzportról** beszélünk, ha az extenzív mennyiségek határfelületen keresztül áramlanak (12.2. ábra).



**12.2. ábra:** Vezetékes (konduktív) és átadási anyagtranszport szemléltetése

A transzportfolyamatok kvantitatív jellemzésénél alapvető szerepet játszanak a **mérlegegyenletek**. Ezeket egyaránt felírhatjuk a teljes rendszerre, vagy annak egy tetszőlegesen kicsi elemére.



**12.3. ábra:** Transzportfolyamatok leírásának három szintje

A teljes rendszerre felírt mérlegegyenletet **globális mérlegegyenletnek**, míg egy kis térrészre megfogalmazott mérlegegyenletet **lokális mérlegegyenletnek** nevezzük.

A mérlegegyenletekben szereplő anyagi állandókat – ha számítással akarunk hozzájuk jutni – csak molekuláris modellek segítségével lehet meghatározni, ezért a transzportfolyamatok jellemzésénél három leírási szintet (mérettartományt) különíthetünk el, ahogy azt a 12.3. ábra is mutatja: makroszkopikus, mikroszkopikus és molekuláris.

A transzportfolyamatok általános termodinamikai leírása után részletesen foglalkozunk a diffúzióval, majd ezt követi a belső energia konduktív transzportja, a hővezetés. Ezután az áramlási tulajdonságok tárgyalása kerül sorra az impulzustranszport alapján. Ezt a fejezetet az összetett transzportfolyamatok keresztteffektusainak ismertetésével zárjuk.

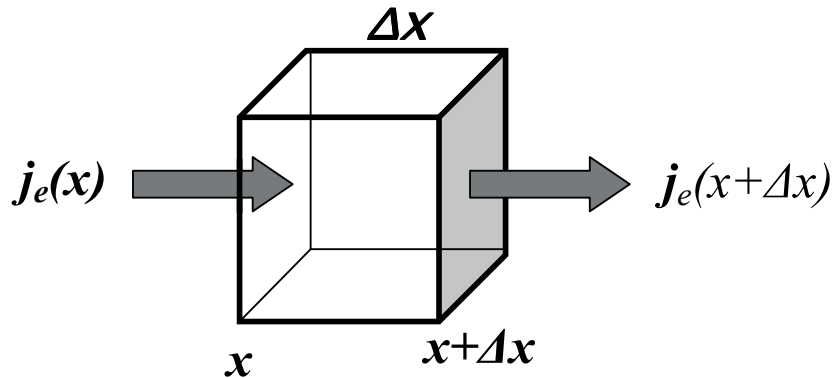
## 12.1 Globális és lokális mérlegegyenletek

Képzeljünk el egy tetszőleges makroszkopikus méretű termodinamikai rendszert, amely környezetével  $A_s$  nagyságú felületen keresztül érintkezik. A felület szigetelő tulajdonságaitól most eltekintünk, úgy vesszük, hogy rajta keresztül mindenféle áram lehetséges. Válasszunk ki egy tetszőleges  $E$  extenzív mennyiséget. Ennek értéke csak annak következtében változhat, hogy a rendszeren belül forrása, nyelője, illetve a rendszer felületén keresztül árama van. Forrással, illetve nyelővel leggyakrabban reaktív rendszereknél találkozunk, amikor valamelyik komponens keletkezik (forrás), vagy fogy (nyelő). A mérlegegyenlet bármely extenzív mennyiségre a következő alakú:

$$\frac{dE}{dt} = Q + I_{be} + I_{ki} = Q + I \quad (12.1.1)$$

ahol  $Q$  jelöli a forrást (negatív értéknél a nyelőt) és  $I$  felel meg az extenzív mennyiség áramának, ami a rendszerbe áramló  $I_{be}$  és a rendszerből távozó  $I_{ki}$  áramok előjeles összege. Megmaradó extenzív mennyiségek esetén  $Q$  forrás, vagy nyelő értéke mindig zérus. Az áramot pozitívnak tekintjük, ha az extenzív mennyiség a környezetből rendszerbe áramlik, negatívnak pedig az ellentétes folyamat során. Mivel a fenti egyenlet a teljes rendszerre vonatkoztatva adja meg a mérleget, ezért ezt szokás **globális**, vagy **integrális mérlegegyenletnek** nevezni.

Gyakran megelégszünk a globális mérlegegyenlet felállításával. Amikor csak a homogén rendszert ért külső hatásokra vagyunk kíváncsiak, és nem kell a rendszer belső állapotváltozásainak helyfüggését vizsgálnunk, az integrális mérlegegyenleteket használjuk. Természetesen annyi mérlegegyenletre van szükségünk, ahányfajta egymástól független kölcsönhatásban vesz részt a rendszer a környezetével.



**12.1.1. ábra:** Extenzív mennyiség  $x$  irányú áramlása elemi térfogaton keresztül.

**Lokális leírásnál** arra a kérdésre keressük a választ, hogy egy adott helyen hogyan változik egy tetszőleges extenzív mennyiség sűrűsége az idő függvényében. A  $\rho(r, t)$  sűrűségfüggvény meghatározásához az áramló komponensre vonatkozó lokális mérlegegyenletet használjuk fel. Az egyszerűség kedvéért vizsgáljunk meg egy egyirányú folyamatot az  $x$  helykoordináta környezetében. Vegyünk egy olyan képzeletbeli kockát, amelynek  $\Delta x$  nagyságú az élhossza, és  $x$  irányban két  $A_s = (\Delta x)^2$  nagyságú, egymástól  $\Delta x$  távolságban lévő



párhuzamos felületet határolja. Vizsgáljuk meg egy tetszőleges megmaradó extenzív mennyiség áramlásának következményét a 12.1.1. ábrán látható  $(\Delta x)^3$  térfogatú kockában. A megmaradás itt azt jelenti, hogy a vizsgált térrészben sem forrás, sem pedig nyelő nincs, azaz  $Q=0$ .

E térrészben történő változások csak a  $j_E(x)$  belépő, valamint a  $j_E(x + \Delta x)$  kilépő áramsűrűségtől függenek. Akkor nincs változás, ha az  $x$  helyen belépő  $j_E(x)$  és az  $x + \Delta x$  helyen kilépő  $j_E(x + \Delta x)$  áramsűrűség megegyezik. Az extenzív mennyiségre felírható mérlegegyenlet a 12.1.1-es összefüggés alapján<sup>1</sup>:

$$\mathbf{I} = \frac{dE}{dt} \Big|_{(\Delta x)^3} = A_s [\mathbf{j}_E(x) - \mathbf{j}_E(x + \Delta x)] \quad (12.1.2)$$

Rendezzük át a fenti egyenletet és fejezzük ki az  $A_s$  felületet a kocka élhosszával. Ekkor

$$\frac{dE}{dt} \Big|_{(\Delta x)^3} = -(\Delta x)^2 [\mathbf{j}_E(x + \Delta x) - \mathbf{j}_E(x)] \quad (12.1.3)$$

Mivel az extenzív mennyiség sűrűsége  $\rho_E = E/V = E/(\Delta x)^3$ , a lokális változás:

$$\frac{d\rho_E}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dE}{dt} = \frac{1}{(\Delta x)^3} \cdot \frac{dE}{dt} \quad (12.1.4)$$

A fenti két egyenlet összevonásával kapjuk, hogy

$$\frac{d\rho_E}{dt} = - \frac{\mathbf{j}_E(x + \Delta x) - \mathbf{j}_E(x)}{\Delta x} \quad (12.1.5)$$

Vegyük észre, hogy ennek az egyenletnek a jobb oldala a  $\Delta x \rightarrow 0$  határesetben – a negatív előjeltől eltekintve – a  $j_E(x)$  függvény  $x$  koordináta szerinti differenciálhányadosa. Mivel az áramsűrűség vektor, ezért ennek  $x$  irányban vett parciális deriváltja az áramsűrűség divergenciájának  $x$  irányú komponense.

Az eddig elmondottakat mindhárom irányra ( $x$ ,  $y$  és  $z$ ) általánosíthatjuk, és a minden határon túli finomítás után azt kapjuk, hogy

$$\frac{\partial \rho_E}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_E = -\text{div } \mathbf{j}_E \quad (12.1.6)$$

ahol  $\nabla$  (nabla) szimbólum jelentése Descartes féle derékszögű koordinátákkal kifejezve:

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{e}_x + \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{e}_y + \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{e}_z \quad (12.1.7)$$

<sup>1</sup> A könnyebb érthetőség kedvéért a továbbiakban eltekintünk az előjel konvenciótól és a kilépő áramoknak és áramsűrűségeknek negatív előjelet adunk.

$\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y$  és  $\mathbf{e}_z$  az egyes koordinátairányokba mutató egységvektorokat jelöli. A fenti parciális deriváltakból képzett összeget a szakirodalomban gyakran "nabla" differenciáloperátornak nevezik.

A (12.1.6)-os differenciális mérlegegyenlet csak akkor érvényes, ha a rendszerben nincs forrás vagy nyelő, és nincs konvektív áram. Ha ezen utóbbiakat is figyelembe akarjuk venni, akkor az **általános kontinuitási** vagy **transzportegyenlethez** jutunk:

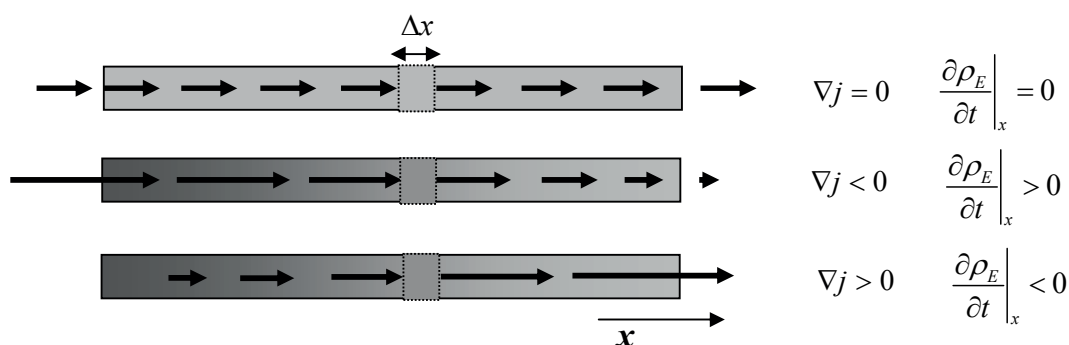
$$\frac{\partial \rho_E}{\partial t} + \text{div} (\mathbf{j}_E + \mathbf{j}_E^k) = q_E \quad (12.1.8)$$

ahol  $q_E$  a forráshoz, vagy nyelőhöz tartozó áramsűrűség. A fenti egyenlet lesz majd minden további transzportfolyamat leírásának alapja.

Több olyan mennyiség van, amelyekhez nem tartozhat forrás, vagy nyelő. Ezek az ún. megmaradó mennyiségek, mint például az energia, tömeg és impulzus. Az általánosított transzportegyenlet megmaradó mennyiségekre ( $q_E = 0$ ) alkalmazható formája, ha konvektív áram nincs ( $j_E^k = 0$ ) és ha a transzportfolyamat csak egy  $x$ -el jelölt irányban játszódik le:

$$\frac{\partial \rho_E}{\partial t} = -\frac{\partial j_E}{\partial x} \quad (12.1.9)$$

Ha a vizsgált rendszerben  $n$ -féle kiegyenlítődési folyamat játszódik le, akkor  $n$ -számú transzport egyenlettel jellemezhetjük rendszerünk állapotának időbeli változását. A fenti kontinuitási egyenlet szerint egy adott helyen egy extenzív mennyiség csökkenésének, vagy növekedésének a mértéke az áramsűrűség divergenciájától függ. Az (12.1.6)-os egyenletet használjuk majd a diffúzió, a hővezetés és az impulzus-transzport leírásánál.



**12.1.2. ábra:** Extenzív mennyiség áramlása az áramsűrűséggel jellemezve.

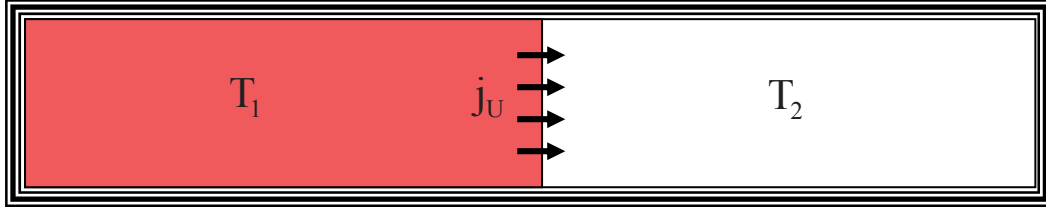
A (12.1.6)-os általános transzportegyenletet jelentését a 12.1.2. ábrán látható példával szemléltetjük. Tekintsünk egy egyirányú transzportfolyamatot. Jelöljük az áramló extenzív mennyiség áramsűrűségét vektorokkal. Az áramsűrűség nagyságát az azonos irányba mutató

vektorok hossza jellemzi. Háromféle eset lehetséges. Ha az áramsűrűség a vizsgált rendszer minden pontjában azonos (tehát nem függ a helytől, ezért divergenciája zérus), akkor egy kiszemelt kis térrészbe pontosan ugyanannyi extenzív mennyiség áramlik be, mint amennyi eltávozik. Ekkor az adott helyen az extenzív mennyiség sűrűsége nem változik. Ha az áramsűrűség nagysága (a vektor abszolút értéke) az  $x$ -irányában csökken (azaz divergenciája negatív), ez azt jelenti, hogy a kiszemelt térrészbe több extenzív mennyiség áramlik be, mint amennyi azt elhagyja. Ebből következik, hogy a térrészben az extenzív mennyiség sűrűsége növekszik. Ha az áramsűrűség nagysága az  $x$ -irányában növekszik (azaz divergenciája pozitív), a kiszemelt térrészbe kevesebb extenzív mennyiség áramlik be, mint amennyi azt elhagyja. Az extenzív mennyiség sűrűsége tehát az időben csökken.

Az áramsűrűség függ a termodinamikai hajtóerőtől, ezért az időbeli változás irányát és nagyságát végül is a termodinamikai hajtóerő határozza meg. A termodinamikai hajtóerőről a 12.1.2. fejezetben lesz szó.

### 12.1.1 Transzportfolyamatok termodinamikája

Környezetétől elszigetelt rendszerben ( $\dot{\mathbf{j}}_e^k = 0$ ) vizsgáljuk meg két érintkező,  $T_1$  és  $T_2$  hőmérsékletű test közötti energia transzportot (12.1.3. ábra).



**12.1.3. ábra:** Belső energia (hő) átadásos transzportja két eltérő hőmérsékletű homogén test között ( $T_1 > T_2$ ).

Az 1-gyel jelölt test hő formában  $dU_1 = T_1 dS_1$  nagyságú energiát, míg a 2-vel jelölt test  $dU_2 = T_2 dS_2$  nagyságú energiát cserél a másikkal. A teljes entrópiaváltozás a  $dS_1$  és  $dS_2$  entrópiaváltozások összegeként adható meg:

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{1}{T_2} dU_2. \quad (12.1.10)$$

Jellemezzük a folyamatot az entrópia változás  $dS/dt$  sebességével, ahol  $t$  az időt jelenti.

A szigetelés ( $U_1 + U_2 = \text{állandó}$ ) feltétele miatt,  $dU_1 = -dU_2$ . Ezt figyelembe véve az entrópia változás sebességére írhatjuk, hogy

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T_1} \frac{dU_1}{dt} - \frac{1}{T_2} \frac{dU_2}{dt} = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \frac{dU_1}{dt} = \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \cdot \frac{dU_1}{dt} \quad (12.1.11)$$

Vizsgáljunk meg két esetet. Ha  $T_2 > T_1$ , akkor az energia a  $T_2$  hőmérsékletű helyről a  $T_1$  hőmérsékletű irányba áramlik. Ehhez az esethez az alábbi egyenlőtlenségek tartoznak.

$$\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} > 0 \quad \frac{dU_1}{dt} > 0 \quad \frac{dS}{dt} > 0 \quad (12.1.12)$$

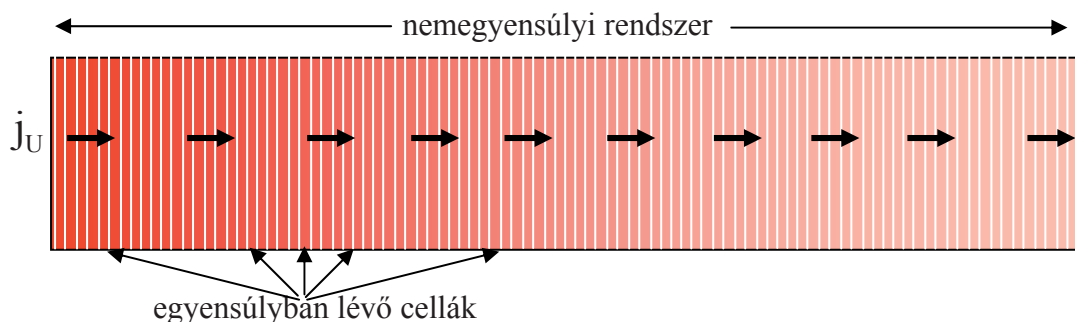
Fordított esetben, ha  $T_2 < T_1$ , akkor

$$\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} < 0 \quad \frac{dU_1}{dt} < 0 \quad \frac{dS}{dt} > 0 \quad (12.1.13)$$

A (12.1.11)-es egyenlet alapján mondhatjuk, hogy az entrópiaváltozás mindkét esetben pozitív. Ez az állítás nem más, mint a termodinamika II. főtétele. A fenti példánál két makroszkopikus test közötti energiacsereét vizsgáltuk.

Vajon használhatjuk-e ezt a termodinamikai leírást akkor is, amikor a hőmérséklet a rendszerben folytonosan változik?

A klasszikus termodinamikai mennyiségei, mint pl. a hőmérséklet, az entrópia stb., csak egyensúlyi rendszerekre érvényesek, nemegyensúlyi állapotokra nincsenek definiálva. Ezt a problémát a **celluláris egyensúly** (lokális egyensúly) hipotézise oldja fel. Eszerint a kontinuumot olyan elemi cellák összességének tekintjük, amelyekben külön-külön teljesülnek az egyensúlyi feltételek, annak ellenére, hogy a teljes rendszer nincs egyensúlyban, benne transzportfolyamatok játszódhatnak le.



**12.1.4. ábra:** Belső energia vezetékes transzportja inhomogén hőmérséklet eloszlású testben. A makroszkopikus test nincs egyensúlyban, de annak elemi cellái önmagukban egyensúlyinak tekinthetők.

Nemcsak a belső energia transzportjánál beszélhetünk a lokális egyensúlyról. A 2.2.4. fejezetet az ingadozási jelenségeknek szenteltük. A tökéletes gáz példáján megmutattuk azt, hogy attól a mérettől kezdve tekinthetünk egy rendszert homogénnek, amelynél még a relatív fluktuáció elhanyagolhatóan kicsi. Például a  $0,1 \text{ MPa}$  nyomású és  $T=300 \text{ K}$  hőmérsékletű tökéletes gáz  $1 \mu\text{m}^3$  nagyságú térrészében lévő molekulák számának relatív fluktuációja a (2.2.56)-os összefüggés szerint  $\sim 4 \cdot 10^{-7}$ , ez a kis érték azt jelzi, hogy a  $1 \mu\text{m}^3$  nagyságú térfogat még homogénnek tekinthető. Folyadékok és szilárd testek esetén ehhez a relatív fluktuációhoz tartozó térfogat még ennél is lényegesen kisebb. Mindez azt jelzi, hogy egymást követő  $\mu\text{m}$ -es, vagy annál is kisebb tartományokban a molekulák eloszlása homogénnek tekinthető. Ez azt jelenti, hogy bár a makroszkopikus rendszer egésze nincs egyensúlyban, mégis beszélhetünk olyan kis térrészekről, amelyek önmagukban egyensúlyi tulajdonságokat mutatnak. Ezt fejezi ki a lokális (celluláris) egyensúly elve, amely szerint az egyensúlyi termodinamika minden összefüggését érvényesnek tekintjük a nemegyensúlyi rendszer megfelelő kicsiny térfogatelemeire, celláira.

A továbbiakban vizsgáljuk a 12.1.4. ábrán látható hőmérséklet kiegyenlítődési folyamatot a hely függvényében. Ekkor az entrópia megváltozását az intenzív mennyiség térbeli változását lokálisan kifejező hely szerinti deriváltakkal adhatjuk meg. Az entrópia-változás sebességének jellemzésére vezessük be a  $P_s$  **entrópia produkciót**, amely a vizsgált rendszer egységnyi térfogatában bekövetkező entrópiaváltozás sebessége, valójában a (12.1.8)-as egyenletben szereplő entrópia forrása:

$$P_s = \frac{1}{V} \frac{dS}{dt} = \frac{d\rho_s}{dt} = q_s \quad (12.1.14)$$

ahol  $\rho_s$  az entrópia sűrűségét jelöli.

Határozzuk meg az entrópia produkciót az (12.1.8)-as általánosított transzportegyenlet segítségével. Alkalmazzuk ennek egyirányú ( $x$ ) változatát, mind az energia-, mind pedig az entrópia transzportjára. Mivel az energia megmaradó mennyiség ( $q_U = 0$ ), ezért írhatjuk, hogy

$$\frac{\partial \rho_U}{\partial t} + \frac{\partial j_U}{\partial x} = 0 \quad (12.1.15)$$

ahol  $\rho_U$  a belső energia sűrűsége és  $j_U$  az energiaáram sűrűsége.

Az entrópia nem megmaradó mennyiség, minden kiegyenlítődségi folyamatban keletkezik. Ezért a  $q_s > 0$  forrást, vagy más néven a  $P_s$  entrópia produkciót is figyelembe kell venni.

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} + \frac{\partial j_s}{\partial x} = P_s \quad (12.1.16)$$

ahol  $\rho_s$  az entrópia sűrűsége és  $j_s$  az entrópia-áram sűrűsége.

Ha csak termikus kiegyenlítődség történik ( $dU = TdS$ ), akkor a fundamentális egyenlet alapján írhatjuk, hogy

$$\frac{d\rho_U}{dt} = T \frac{d\rho_s}{dt} \quad (12.1.17)$$

A  $j_U$  energiaáram sűrűséget pedig kifejezhetjük a  $j_s$  entrópia áram-sűrűséggel.

$$j_U = T \cdot j_s \quad (12.1.18)$$

Ha a fenti két összefüggést behelyettesítjük az entrópia (12.1.16)-os általánosított transzport egyenletébe, akkor azt kapjuk, hogy

$$\frac{1}{T} \frac{\partial \rho_U}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{j_U}{T} \right) = P_s \quad (12.1.19)$$

Ebben a tört-függvény  $x$  koordináta szerinti differenciálja helyett írhatjuk, hogy

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{j_U}{T} \right) = \frac{1}{T} \frac{\partial j_U}{\partial x} + j_U \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (12.1.20)$$

Ezt helyettesítsük a (12.1.19)-es egyenletbe:

$$\frac{1}{T} \frac{\partial \rho_U}{\partial t} + \frac{1}{T} \frac{\partial j_U}{\partial x} + j_U \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{T} \right) = P_s \quad (12.1.21)$$

Vegyük észre, hogy a fenti összefüggés bal oldalának első két tagja nem más, mint a (12.1.15)-ös egyenlet bal oldalának  $1/T$  szerese, ami zérussal egyenlő. Ebből következik, hogy az entrópia produkció a termikus áramsűrűség és a hőmérséklet eloszlás inhomogenitását mérő derivált szorzata:

$$P_s = j_U \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (12.1.22)$$

Most vizsgáljunk meg egy másik példát. Határozzuk meg állandó térfogaton és hőmérsékleten az  $i$ -vel jelölt komponens diffúziójához tartozó entrópia produkciót. Mivel a diffundáló komponenssel együtt energia is áramlik, ezért az entrópia produkció e két hatás entrópia változásának összege. Ebből következik, hogy a komponens transzportra vonatkozó (12.1.8)-as mérlegegyenletet mellett az energia sűrűség változásával kapcsolatos (12.1.15)-ös mérlegegyenletet is figyelembe kell venni. Nem reaktív rendszernél a mólszám megmaradó mennyiség ( $q_n = 0$ ), ezért a diffúzió lokális mérlegegyenlete (12.1.9)-es összefüggés alapján:

$$\frac{\partial \rho_{n,i}}{\partial t} + \frac{\partial j_{n,i}}{\partial x} = 0 \quad (12.1.23)$$

ahol  $\rho_{n,i}$  és  $j_{n,i}$  a diffundáló komponens sűrűsége, valamint áramsűrűsége.

A fundamentális egyenlet alapján kifejezhetjük az entrópia sűrűség időbeli változását az energia- és az anyag sűrűség időbeli változásával. Az állandó térfogaton történő energia- és komponens áram hatására bekövetkező entrópia változás:  $dS = dU / T - (\mu_i / T) dn$ . Ebből következik, hogy az entrópia sűrűség időbeli változása:

$$\frac{d \rho_S}{dt} = \frac{1}{T} \frac{d \rho_U}{dt} - \frac{\mu_i}{T} \frac{d \rho_{n,i}}{dt} \quad (12.1.24)$$

Ebből kiolvasható a  $j_S$  entrópia-áram sűrűség, az energia-áram sűrűség valamint a  $j_n$  komponens-áram sűrűség kapcsolata:

$$j_S = \frac{1}{T} j_U - \frac{\mu}{T} \cdot j_{n,i} \quad (12.1.25)$$

A fenti két összefüggést helyettesítsük be az entrópia (12.1.16)-os általánosított transzport egyenletébe. Eredményül kapjuk:

$$P_s = \frac{1}{T} \frac{\partial \rho_U}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{j_U}{T} \right) - \frac{\mu_i}{T} \frac{d \rho_{n,i}}{dt} - \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\mu_i}{T} \cdot j_{n,i} \right) \quad (12.1.26)$$

Ebben a jobb oldali tört-függvény  $x$  helykoordináta szerinti differenciálja izoterm ( $T = konst$ ) esetben a következő:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\mu_i}{T} \cdot j_{n,i} \right) = \frac{\mu_i}{T} \frac{\partial j_{n,i}}{\partial x} + j_{n,i} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) \quad (12.1.27)$$

Figyelembe véve a (12.1.20)-as, valamint a fenti összefüggést az entrópia produkcióra kapjuk:

$$P_s = \frac{1}{T} \frac{\partial \rho_U}{\partial t} + \frac{1}{T} \frac{\partial j_U}{\partial x} + j_U \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{T} \right) - \frac{\mu_i}{T} \frac{d \rho_{n,i}}{dt} - \frac{\mu_i}{T} \frac{\partial j_{n,i}}{\partial x} - j_{n,i} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) \quad (12.1.28)$$

Vegyük észre, hogy az egyenlet jobb oldalának első két tagja nem más, mint a (12.1.15)-ös egyenlet  $1/T$  szerese, a harmadik tagja izoterm esetben zérus, negyedik és ötödik tagjának összege pedig a (12.1.23)-as egyenlet  $-\mu_i/T$ -vel vett szorzata. Mivel az említett szorzatok értéke zérus, ezért a komponens transzport entrópia-produkciójára írhatjuk, hogy

$$P_s = -j_{n,i} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) \quad (12.1.29)$$

Az entrópia produkció olyan szorzat összeg, amelyekben az egyik tényező az extenzív mennyiség áramsűrűsége, a másik meg a hozzá tartozó intenzív mennyiség térbeli inhomogenitását jellemző hely szerinti derivált negatívja.

Az entrópia produkció kifejezését a fenti két példa alapján általánosíthatjuk. Azt mondhatjuk, az entrópia produkció annyi tagból áll, ahányféle transzportfolyamat zajlik. Így a fenti gondolatmenet eredménye három dimenzióra általánosítva az alábbi:

$$P_s = \mathbf{j}_U \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) - \sum_i \mathbf{j}_{n,i} \cdot \nabla \left( \frac{\mu_i}{T} \right) + \dots + \quad (12.1.30)$$

ahol  $\nabla$  a (12.1.7)-es összefüggéssel definiált gradiens operátor.

Megjegyezzük, hogy az energiatranszporthoz tartozó hajtóerőt más formában is írhatjuk, mivel



$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{T^2} \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right) \qquad \nabla \left( \frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{T^2} \cdot \nabla T \quad (12.1.31)$$

A (12.1.30)-as összefüggés alapvető jelentőségű a nem-egyensúlyi folyamatok termodinamikai leírásában. Ennek segítségével definiáljuk ugyanis az áramokat előidéző **termodinamikai hajtóerőket**. Ezek általános alakja (a hőmérséklet kiegyenlítődési folyamat hajtóerejét leszámítva) az alábbi formában adható meg:

$$\mathbf{X}_\alpha = -\nabla \left( \frac{y_\alpha}{T} \right) \quad (12.1.32)$$

A termodinamika hajtóerők típusaival a következő fejezetben foglalkozunk részletesebben.

A (12.1.30)-as összefüggés alapján megadhatjuk az entrópia produkció általános alakját  $\alpha$  számú transzportfolyamatra vonatkoztatva:

$$P_s = \sum_\alpha \mathbf{j}_\alpha \cdot \mathbf{X}_\alpha \quad (12.1.33)$$

### 12.1.2 Termodinamikai hajtóerők és áramok kapcsolata

Az extenzív mennyiségek konduktív áramát az intenzív mennyiségek inhomogenitása (térbeli különbözősége) idézi elő. Tanulmányaink során, már találkoztunk ilyen esetekkel. Például az elektromos áram,  $I$  - az **Ohm törvény** szerint - arányos a feszültséggel, azaz a potenciál különbséggel:

$$I = \frac{1}{R} \cdot U = \frac{1}{R} (\varphi_1 - \varphi_2) \quad (12.1.34)$$

ahol  $\varphi_1$  és  $\varphi_2$  az  $R$  ellenállású vezető két végén mért elektromos potenciált jelöli. A **Darcy féle szivárgási törvény** szerint a térfogatáram,  $I_v$  a nyomáskülönbséggel arányos

$$I_v = A_v (p_1 - p_2) \quad (12.1.35)$$

ahol  $p_1$  és  $p_2$  két különböző helyen mért nyomás,  $A_v$  pedig a térfogatvezetési vagy szivárgási tényező. Mindkét példánál a **folyamat hajtóereje egy intenzív jellegű mennyiség térbeli különbözősége**, inhomogenitása. A fenti két, valamint sok más tapasztalati példa alapján levonható az a következtetés, hogy minden egyes extenzív mennyiség  $\mathbf{j}_\alpha$  áramsűrűségét a hozzá tartozó intenzív mennyiség inhomogenitásának mértékét kifejező  $\mathbf{X}_\alpha$  **termodinamikai erő** és egy fenomenológiai  $L_\alpha$  **vezetési tényező**, szorzatával fejezhetjük ki. Például a hőmérséklet inhomogenitás következménye a  $\mathbf{j}_U$  energiaáram, és a kémiai potenciál inhomogenitás pedig a  $\mathbf{j}_{n,i}$  komponens áramot hozza létre. Egyensúlytól nem túl távoli rendszerek esetén írhatjuk, hogy az áram lineáris kapcsolatban van a hajtóerővel.

$$\mathbf{j}_\alpha = L_\alpha \cdot \mathbf{X}_\alpha \quad (12.1.36)$$

ahol  $\mathbf{X}_\alpha$  az előző fejezetben, az entrópia produkció kapcsán definiált termodinamikai hajtóerő. Az  $L_\alpha$  vezetési tényezők előjele mindig pozitív, mivel az áram iránya nem lehet ellentétes a termodinamikai erő irányával. A (12.1.36)-os Ohm-törvényhez hasonló összefüggés csak a termodinamikai egyensúly közelében használható. Az egyensúlytól távoli rendszereknél ez az áram és a hajtóerő között fennálló lineáris kapcsolat érvényét veszti. A 12.1 táblázatban foglalunk össze néhány fontosabb konduktív transzportfolyamatot jellemző extenzív és intenzív mennyiséget, valamint a termodinamikai hajtóerőt.

**12.1. táblázat:** Transzportfolyamatok termodinamikai hajtóereje

Transzport folyamat	Extenzív mennyiség	Intenzív mennyiség	Termodinamikai erő
Diffúzió	kémiai komponens	kémiai potenciál	$-\nabla(\mu_i / T)$
Hővezetés	belső energia	hőmérséklet	$-\frac{1}{T^2} \cdot \nabla T$
Töltéstranszport	töltés	elektromos potenciál	$-\nabla(\varphi / T)$

A táblázatban a negatív jel arra utal, hogy a hajtóerő nem növelni, hanem csökkenteni akarja az inhomogenitás mértékét, azaz olyan áramot indít el, amely során az extenzív mennyiség a nagyobb intenzitású helyről a kisebb intenzitású hely felé áramlik. Például az energia mindig a melegebb helyről a hidegebb felé áramlik, a molekulák a nagyobb koncentrációjú (kémiai potenciálú) helyről a hígabb tartományba diffundálnak.

Ezek után felírhatjuk az egyes áramokhoz tartozó áramsűrűségeknek a termodinamikai hajtóerővel való kapcsolatát:

$$\text{komponensáram-sűrűség: } \mathbf{j}_{n,i} = -L_{n,i} \nabla \mu_i \quad (12.1.37)$$

$$\text{energiaáram-sűrűség: } \mathbf{j}_U = -L_U \nabla T \quad (12.1.38)$$

$$\text{impulzusáram sűrűség: } \mathbf{j}_i = -L_i \nabla \mathbf{v} \quad (12.1.39)$$

$$\text{töltésáram sűrűség: } \mathbf{j}_Q = -L_Q \nabla \varphi \quad (12.1.40)$$

ahol az  $L_\alpha$  vezetési tényezők tartalmazzák a 12.1. táblázat „Termodinamikai erő” oszlopában szereplő hőmérsékletfüggéseket.

Nincs áram, ha  $\nabla y_\alpha = 0$ , vagyis az intenzív mennyiség nem változik a hely függvényében.

A vezetékes áramokra felírt összefüggések csak a fázisok határfelületéig érvényesek. A fázishatárnál ugyanis a legtöbb intenzív mennyiség törést, vagy szakadást mutat. Ezért átadási transzportfolyamatoknál e változást nem lehet folytonos függvényekkel leírni. Átadási áramok termodinamikai hajtóerejét a  $\Delta$  különbség képző operátorral adjuk meg.

A (12.1.33)-as és a (12.1.36)-os egyenletek alapján kifejezhetjük az entrópia produkciót a hajtóerővel:

$$P_S = \sum_{\alpha} L_{\alpha} \mathbf{X}_{\alpha}^2 \geq 0. \quad (12.1.41)$$

Az  $\mathbf{X}_{\alpha}$  termodinamikai hajtóerő előjeles mennyiség, ennek négyzete csak pozitív lehet, ebből következik, hogy a transzportfolyamat során az entrópia produkció értéke csak pozitív lehet. Egyensúlyban ( $\mathbf{X}_{\alpha} = 0$ ) az entrópia produkció megszűnik ( $P_S = 0$ ).

### 12.1.3 Kereszteffektusok

Számos olyan jelenséget ismerünk, amelynél valamely extenzív mennyiség áramát nemcsak a "hozzátartozó" jellemző intenzív mennyiség inhomogenitása váltja ki, hanem más mennyiségek árama hozza létre. Erre példa a **termodiffúzió**, amikor egyenletes kezdeti koncentráció eloszlás esetén hőmérsékletkülönbség hatására jön létre komponensáram. Ebben az esetben a fő hatás, a hőmérsékletkülönbség (a primer erő) által előidézett energiatranszport. Az energiaáramlás következtében a kezdeti homogén koncentráció eloszlás is megbomlik, mert az energiával együtt komponensek is áramlanak. Mivel az energia a melegebb helyről a hidegebb felé áramlik, ezért általában a hidegebb hely dúsul fel az oldott anyaggal. A kezdetben egyenletes koncentráció eloszlás helyett koncentráció gradiens alakul ki, amely indukál egy másodlagos termodinamikai erőt, amely  $grad\mu$  -vel arányos. Az energia áramlásával előidézett anyagáramlást **Soret effektusnak** nevezik a szakirodalomban. Létezik e jelenség fordítottja is, amikor anyagáram hoz létre hőmérsékletkülönbséget. E hatást **Dufour effektusnak** nevezik.

Megemlítjük még a **Seebeck effektust** melynek lényege, hogy két különböző fémek egyesítve és az egyiket hevítve, elektromos töltések árama jön létre. Ennek fordítottja a **Peltier hatás**. Ha ugyanilyen fém páron elektromos áramot engedünk át, akkor a fém az áram irányától függően melegszik vagy lehűl. Ezek a felfedezések azt jelentik, hogy **egy extenzív mennyiség áramát nemcsak a "hozzátartozó", hanem valamennyi független intenzív mennyiség inhomogenitása határozza meg**. Más szavakkal **kereszteffektusokra** mindig számítanunk kell. A kereszteffektusokkal előidézett hatások általában kisebbek mint a fő hatás, ezért ezeket gyakran elhanyagoljuk. Az 1.2. táblázatban foglaljuk össze a legfontosabb kereszteffektusokat.

12.2. táblázat: Kereszteffektusok

Primer erő	Főáram sűrűség	Indukált áram sűrűség	Szekundér erő	Kereszteffektus
$-\nabla\varphi$	$\mathbf{j}_e$	$\mathbf{j}_u$	$-\nabla T$	<b>Peltier</b>
$-\nabla T$	$\mathbf{j}_u$	$\mathbf{j}_e$	$-\nabla\varphi$	<b>Seebeck</b>
$-\nabla T$	$\mathbf{j}_u$	$\mathbf{j}_n$	$-\nabla\mu_k$	<b>Soret</b>
$-\nabla\mu_k$	$\mathbf{j}_n$	$\mathbf{j}_u$	$-\nabla T$	<b>Dufour</b>
$-\nabla\mu_k$	$\mathbf{j}_n$	$\mathbf{j}_q$	$-\nabla\varphi$	<b>Diffúziós-potenciál</b>
$-\nabla\varphi$	$\mathbf{j}_q$	$\mathbf{j}_n$	$-\nabla\mu_k$	<b>Elektromos-diffúzió</b>
$-\nabla T$	$\mathbf{j}_u$	$\mathbf{j}_n$	$-\nabla P$	<b>Termo-mechanika hatás</b>
$-\nabla P$	$\mathbf{j}_n$	$\mathbf{j}_u$	$-\nabla T$	<b>Mechano-kalorikus hatás</b>

A kereszteffektusok miatt az  $i$ -edik extenzív mennyiség áramsűrűsége általánosan a következőképpen fejezhető ki:

$$\mathbf{j}_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} \mathbf{X}_k = - \sum_{k=1}^n L_{ik} \nabla y_k \quad (12.1.42)$$

Az  $L_{ik}$  vezetési tényezők azt jelzik, hogy a  $k$ -adik intenzív mennyiség inhomogenitása milyen mértékben hat az  $i$ -edik extenzív mennyiség áramára. Az  $L_{ik}$  együttható értéke a keresztteffektus erősségére jellemző. A főáram sűrűség  $\mathbf{j}_i = L_{ii} \mathbf{X}_i$ .

A (12.1.42)-es **Lars Onsager**ről elnevezett összefüggés azt jelenti, hogy **termodinamikai egyensúly csakis akkor lehetséges, ha valamennyi jellemző intenzív mennyiség homogén eloszlású.**

Az  $L_{ik}$  együtthatók nem mindegyike független egymástól. Az **Onsager-féle reciprocitási reláció** szerint

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (12.1.43)$$

Ha keresztteffektusokat is figyelembe veszünk, akkor az entrópia produkció annyi tagból áll, ahányféle transzportfolyamat zajlik. Ennek megfelelően

$$P_S = \sum_i \mathbf{j}_i \mathbf{X}_i = \sum_i \sum_k L_{ik} \mathbf{X}_i \mathbf{X}_k. \quad (12.1.44)$$

Példaként vizsgáljunk meg két egyidőben lejátszódó transzportfolyamatot. A (12.1.42)-es összefüggés alapján írhatjuk, hogy

$$\mathbf{j}_1 = L_{11} \mathbf{X}_1 + L_{12} \mathbf{X}_2 \quad (12.1.45)$$

$$\mathbf{j}_2 = L_{21} \mathbf{X}_1 + L_{22} \mathbf{X}_2 \quad (12.1.46)$$

Az entrópia produkció a (12.1.44)-es összefüggés szerint:

$$P_S = \mathbf{j}_1 \mathbf{X}_1 + \mathbf{j}_2 \mathbf{X}_2 \quad (12.1.47)$$

A (12.1.44) - (12.1.47)-es egyenletek összevetésével az entrópia produkcióra kapjuk, hogy

$$P_S = L_{11} \mathbf{X}_1^2 + (L_{12} + L_{21}) \mathbf{X}_1 \mathbf{X}_2 + L_{22} \mathbf{X}_2^2 > 0 \quad (12.1.48)$$

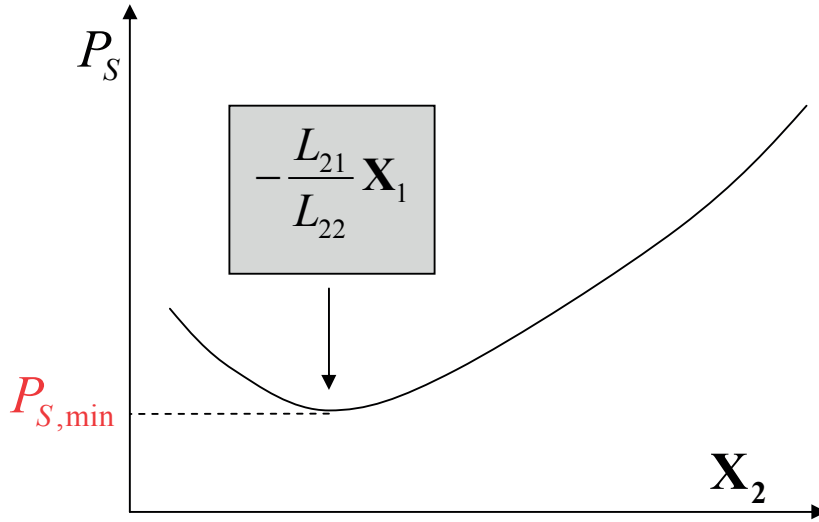
A fenti összefüggés vizsgálatánál használhatjuk ki a (12.1.43)-as Onsager-féle reciprocitási relációt. Ekkor

$$P_S = L_{11} \mathbf{X}_1^2 + 2L_{12} \mathbf{X}_1 \mathbf{X}_2 + L_{22} \mathbf{X}_2^2 > 0 \quad (12.1.49)$$

Mivel a termodinamikai hajtóerők egyaránt lehetnek pozitív és negatív előjelű mennyiségek, ezért az entrópia produkció pozitivitása csak akkor állhat fenn, ha teljesülnek az alábbi feltételek:

$$L_{11} > 0 \quad L_{22} > 0 \quad L_{12}^2 = L_{21}^2 < L_{11}L_{22} \quad (12.1.50)$$

Kiolvasható a (12.1.44)-es egyenletből, hogy az entrópia produkció nagysága a termodinamikai hajtóerőktől parabola-függvény szerint változik. Ilyen függést mutat a 12.1.5. ábra.



**12.1.5. ábra:** Az entrópiaprodukció függése az  $X_2$ -es termodinamikai hajtóerőtől  $X_1$  állandó értéke mellett.

Keressük meg a függvény minimumát. Ennek érdekében tekintsük az egyik termodinamikai hajtóerő értékét állandónak ( $X_1 = konst.$ ). Ez a feltétel azt jelenti, hogy az  $X_1$  áramot előidéző intenzív mennyiség gradiense állandó:  $\nabla y_1 = konst.$  Az entrópia produkció minimumát a szélsőérték számítás alapján kaphatjuk meg:

$$\left. \frac{dP_S}{dX_2} \right|_{X_1=konst.} = 0 \quad \left. \frac{d^2P_S}{dX_2^2} \right|_{X_1=konst.} > 0 \quad (12.1.51)$$

Elvégezve a kijelölt műveletet eredményül kapjuk, hogy

$$\left. \frac{dP_S}{dX_2} \right|_{X_1=konst.} = 2j_2 = 0 \quad (12.1.52)$$

A  $j_2 = 0$  feltételt a (12.1.46)-os egyenletbe helyettesítve, eredményül kapjuk:

$$X_2 = -\frac{L_{21}}{L_{22}} X_1 \quad (12.1.53)$$

Mivel  $X_1$  állandó, ebből következik, hogy  $X_2$  is állandó, ami a stacionárius állapotnak felel meg. Levonhatjuk tehát azt a következtetést, hogy **a minimális entrópia produkció, ami megfelel a legkisebb energiavesztésnek, a stacionárius állapothoz tartozik.**

A továbbiakban vizsgáljuk meg azt, hogy az entrópia produkció alapján milyen következtetést vonhatunk le a stacionárius energiatranszport során kialakuló hőmérséklet eloszlásról. Vizsgáljuk a 12.1.5. ábrán látható  $L$  hosszúságú,  $A_s$  keresztmetszetű téglatest  $x$  irányú energia transzportját. Legyen a téglatest két végén a hőmérséklet állandó. Jelöljük ezeket  $T_1$  illetve  $T_2$ -vel, ahol  $T_1 > T_2$ .

Tekintsük a vizsgált rendszer részének az állandó  $T_1$  és  $T_2$  hőmérsékletet biztosító testeket. Stacionárius esetben, mivel a termodinamikai mennyiségek értéke időben állandó, ezért a rendszer teljes  $S$  entrópiája nem változik:

$$\frac{dS}{dt} = 0 \quad (12.1.54)$$

Az entrópiaváltozást az (1.3.14)-es összefüggés alapján célszerű két részre bontani, egy  $d_e S$  termikus kölcsönhatással kapcsolatos, és egy  $d_i S$  irreverzibilis részre:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt} = 0 \quad (12.1.55)$$

A stacionárius viselkedés megköveteli, hogy a vizsgált rendszerből ugyanannyi energia távozzon el, mint amennyi bejött, vagy másképpen fogalmazva a  $j_U$  áramsűrűség értéke az  $0 \leq x \leq L$  tartományban mindenütt ugyanaz ( $j_U = \text{állandó}$ ). Ebből következik, hogy a bejövő entrópia áram  $j_U / T_1$ , a kimenő pedig  $j_U / T_2$ . A környezettel kapcsolatos  $d_e S$  entrópiaváltozás tehát:

$$\frac{d_e S}{dt} = A_s \left( \frac{j_U}{T_1} - \frac{j_U}{T_2} \right) \quad (12.1.56)$$

A téglatest  $0 \leq x \leq L$  nagyságú tartományában az entrópiaváltozás sebessége az entrópia produkcióval kifejezve:

$$\frac{d_i S}{dt} = A_s \cdot \int_0^L P_s(x) dx \quad (12.1.57)$$

A (12.1.22)-es összefüggés alapján írhatjuk, hogy

$$\frac{d_i S}{dt} = j_U \cdot A_s \int_0^L \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{T} \right) dx = -j_U \cdot A_s \int_0^L \frac{1}{T^2} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} dx \quad (12.1.58)$$

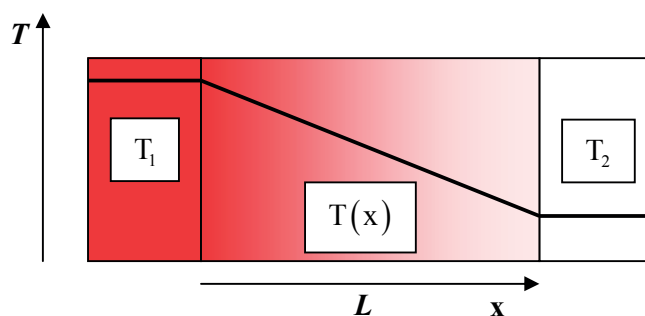
Mivel a rendszer teljes entrópiája állandó, ezért írhatjuk, hogy

$$\frac{dS}{dt} = j_U \cdot A_s \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) - j_U \cdot A_s \int_0^L \frac{1}{T^2} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} dx = 0 \quad (12.1.59)$$

A továbbiakban vizsgáljuk meg azt, hogy az entrópia produkció alapján milyen következtetést vonhatunk le a stacionárius energia transzport során kialakuló hőmérséklet eloszlásról. A (12.1.59)-es egyenlet átrendezésével kapjuk, hogy

$$j_U \cdot \int_0^L \frac{1}{T^2} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} dx = j_U \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (12.1.60)$$

A fenti egyenlőség csak akkor teljesülhet, ha fenn áll, hogy  $dT/dx = konst.$ , azaz lineáris kapcsolat van a hőmérséklet és az  $x$  helykoordináta között, ahogy azt a 12.1.5. ábra is mutatja.



**12.1.5. ábra:** Hőmérséklet eloszlás stacionárius energia(hő)áramnál.

A hővezetést részletesebben a 12.1.3. fejezetben tárgyaljuk.





***Adolf Eugen Fick (1829-1901) német természettudós***

*Fick Marburgban kezdte meg egyetemi tanulmányait, majd azt Berlinben folytatta. A matematikai, a fizikai és a kémiai tanulmányai mellett jelentős klinikai gyakorlatra is szert tett. Felismerte ugyanis, hogy kiemelkedő matematika tudását élettani problémák megoldásánál is hasznosíthatja. 1851-ben visszatért Marburgba, ahol doktori disszertációját a látási problémák fizikai értelmezéséről készítette el. 1852-ben Zürichbe költözött, ahol sokoldalú fiziológiai és orvosi kutatásokat végzett az izom mechanika, és a véráramlás terén.*

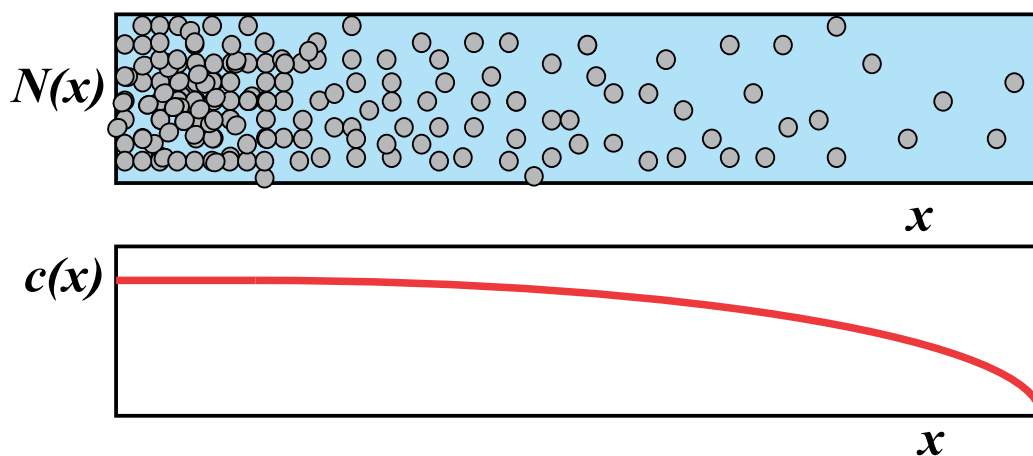
*1855-ben megismételte Thomas Graham diffúziós kísérleteit. Ezt követően megalkotta diffúzió alapegyenleteit a Fourier féle hővezetés és az Ohm törvény analógiájára. Ezek a törvények ma is a nevét viselik.*

*Sokoldalú korszakalkotó tevékenységét bizonyítja, hogy 27 éves korában jelentette meg a "Die Medizinische Physik" című könyvét, amely valószínűleg az első biofizika tárgyú könyv. 1887-ben elsőként készített kontaktlencsét üvegből.*

## 12.2 A DIFFÚZIÓ

Diffúciónak azt a nyudvó rendszerben lejátszódó vezetési anyagtranszportot nevezzük, amely során kémiai potenciál gradiens (koncentráció gradiens) hatására komponensáram jön létre. A kémiai potenciál - az esetek döntő többségében - a koncentráció egyértékű függvénye, ebből következik, hogy azt is mondhatjuk, hogy a diffúzió a nem egyenletes koncentráció eloszlás következménye. Diffúzióról általában két-, vagy több komponensű rendszereknél beszélhetünk. Ennek egy speciális határeseté az **öndiffúzió**, amely során a molekulák elmozdulása egykomponensű homogén rendszerben történik akkor is, amikor a rendszerben nincs koncentráció gradiens.

A diffúzió makroszkopikus elméletei a lokális koncentrációk tér- és időbeli változására adnak felvilágosítást. A mikroszkopikus leírásnál a molekulák mozgását meghatározó tényezőkkel foglalkozunk (12.2.1 ábra).



**12.2.1. ábra:** A diffúziós folyamatok mikroszkopikus leírása az  $N$  részecskeszámmal és a makroszkopikus leíráshoz használt  $c(x)$  lokális koncentráció-eloszlással. A felső ábrán nem tüntettük fel a másik komponens, a közeg molekuláit.

Az (1.2.1)-es fejezetben beszéltünk molekulák mozgásának átlagsebességéről. Megállapítottuk, hogy egy adott irányú (legyen ez az  $x$ -irány) mozgás sebességének négyzetes átlaga, (vagy az ebből gyökvonással képzett  $x$ -irányú sebesség) hogyan függ a hőmérséklettől és a molekula tömegétől.

$$\langle v_x^2 \rangle^{1/2} = \left( \frac{k_B T}{m} \right)^{1/2} \quad (12.2.1)$$

Az ekvipartíció tétele alapján levezetett fenti összefüggés arra jó, hogy megállapítsuk a molekulák kezdeti – ütközés nélküli – sebességét. Ha például a lizozim nevű fehérjét vizsgáljuk, amelynek molekulatömege  $M=14000$  g/mol, akkor egyetlen molekula tömege  $m=14000/N_A=2,3 \cdot 10^{-20}$  g.  $k_B T$  értéke  $T=300K$ -en:  $4,14 \cdot 10^{-21}$  kg·m<sup>2</sup>/sec<sup>2</sup>. Ezekből az értékekből rögtön következik, hogy az átlagsebesség igen nagy,  $\langle v_x^2 \rangle^{1/2} = 13$  m/sec. Kisebb molekulatömegű anyagoknál ez a sebesség még jóval nagyobb. A  $I_2$  molekulánál

$\langle v_x^2 \rangle^{1/2} = 164 \text{ m/sec}$ , az oxigénnél  $\langle v_x^2 \rangle^{1/2} = 461 \text{ m/sec}$ , a hidrogén molekulák sebessége  $\langle v_x^2 \rangle^{1/2} = 1838 \text{ m/sec}$ .

A kinetikus elmélet szerint a gázmolekulák két ütközés között szabadon mozognak a (12.2.1)-es összefüggéssel megadott átlagsebességgel. Folyadékban a molekulák nem ilyen gyorsan mozognak. A jóval lassúbb mozgás annak eredménye, hogy folyton-folyvást ütköznek a szomszédjaikkal. Ennek következtében egyenes-vonalú pályájuk megtörik, mozgásuk során szabálytalan, zeg-zugos pályát követnek. Ez a szabálytalannak tűnő mozgás a hőmérséklet emelésével élénkül. E rendszertelen mozgásból eredő helyváltoztatás mikroszkóp alatt is megfigyelhető, ha a vizsgált részecskénk mérete a  $\mu\text{m}$  tartományban van. Ezt a jelenséget Brown angol botanikus fedezte fel 1827-ben, ezért ezt a jellegzetes mozgást **Brown-mozgásnak** nevezik. A Brown-mozgás a molekulák hőmozgásának közvetett bizonyítéka, ugyanis a  $\mu\text{m}$  nagyságrendű részecskék mikroszkóp alatt látható mozgását a közeg molekuláival való sorozatos és véletlenszerű ütközések váltják ki. A diffúzió mikroszkopikus elméletét a Brown-mozgás elmélete jelenti.

A molekulák szakadatlan lökdösődése következtében ezek minden irányba egyforma valószínűséggel diffundálnak. Ennek a makroszkopikus következménye pedig az, hogy előbb-utóbb a részecskék kitöltik a rendelkezésre álló teret, azaz a koncentráció eloszlás egyenletes lesz. Bár diffúzióról leggyakrabban több komponensű rendszerek esetén beszélünk, de nyomon követhetjük egy-egy kiszemelt molekula mozgását velük azonos molekulák környezetében. Ekkor öndiffúzióról beszélünk.

Ha nem az egyes molekulák mozgását vizsgáljuk, akkor a diffúzió makroszkopikus elméletéhez a **Fick**-féle törvényekhez kell fordulnunk. A Fick törvények, már nem az egyedi részecskék mozgásának leírását adják meg, hanem azt, hogy hogyan változik a koncentráció a hely és az idő függvényében. A továbbiakban először a diffúzió makroszkopikus elméletével foglalkozunk, majd ezt követi a mikroszkopikus leírás.

### 12.2.1 A diffúzió makroszkopikus elmélete: Fick törvények

A diffúziós anyagtranszportot jellemezhetjük a diffúziós áramsűrűség-vektorral. Ennek iránya - a tapasztalatok szerint - ellentétes a koncentráció gradiens irányával, mivel a diffúziós komponens áram általában a csökkenő koncentráció irányába folyik. (Ez alól kivételek is vannak, de ezekkel most még nem foglalkozunk.)

Tekintsünk egy olyan kétkomponensű kondenzált rendszert, amely  $A$  és  $B$  jelű komponensekből áll. Tegyük fel, hogy ezek a komponensek nem egyenletesen töltik ki a rendelkezésére álló teret, megindul a diffúzió. Ha a vizsgált rendszerben a kémiai potenciálokon kívül minden más intenzív mennyiség eloszlása homogén (nincs keresztteffektus), akkor az  $A$ -jelű komponens diffúziós áramsűrűségére írhatjuk, hogy

$$\mathbf{j}_A = -D_{AB} \nabla c_A \quad (12.2.2)$$

ahol  $\nabla c_A \equiv \text{grad} \cdot c_A$  és  $D_{AB}$  pedig az  $A$  komponens **diffúziós** együtthatója az  $A$  és  $B$  jelű molekulák közegében. Vegyük észre, (v.ö. 12.1.37-es egyenlettel) hogy a fenti egyenletbe nem a kémiai potenciált, hanem a koncentrációt írtuk. Ennek nem elvi, hanem tudománytörténeti okai vannak.

A (12.2.2)-es egyenlettel felírt törvényt a diffúzió **Fick-féle I. törvénynek** nevezik. Ennek egyszerűsített alakja egyirányú diffúzió esetén (akkor a vektor egyenlet egyszerű skalár egyenletként írható):

$$j_A = -D_{AB} \cdot \frac{dc_A}{dx} \quad (12.2.3)$$

A  $B$  jelű komponens diffúziós áramsűrűségét hasonló módon fogalmazhatjuk meg. Ebben az esetben a hajtóerőt a  $B$  jelű komponens koncentráció gradiense jelenti.

$$j_B = -D_{BA} \cdot \frac{dc_B}{dx} \quad (12.2.4)$$

Vizsgáljuk meg a kétféle diffúziós együttható ( $D_{AB}$  és  $D_{BA}$ ) kapcsolatát. Induljunk ki abból, hogy a diffúzió során nem változik meg a molekulák száma, azaz minden pontban teljesül, hogy

$$\frac{d(c_A + c_B)}{dx} = 0 \quad (12.2.5)$$

A fenti összefüggés azt jelenti, hogy az eltérő molekuláknak, amelyek helyet cserélnek, azonos a térkitöltésük. Ez a feltételezés tökéletes gázokban mindig érvényes, de folyadékokban csak akkor teljesül, ha az  $A$  és  $B$  jelű molekulák mérete hasonló. Ekkor a két áramsűrűség eredője zérus:

$$j_A + j_B = 0 \quad (12.2.6)$$

A fenti két egyenlet összevetéséből következik, hogy

$$D_{AB} \equiv D_{BA} \quad (12.2.7)$$

A binér rendszerben **egyetlen diffúziós együtthatóval írható le az anyagtranszport**. Ezt a diffúziós együtthatót a továbbiakban index nélküli  $D$ -vel jelöljük.

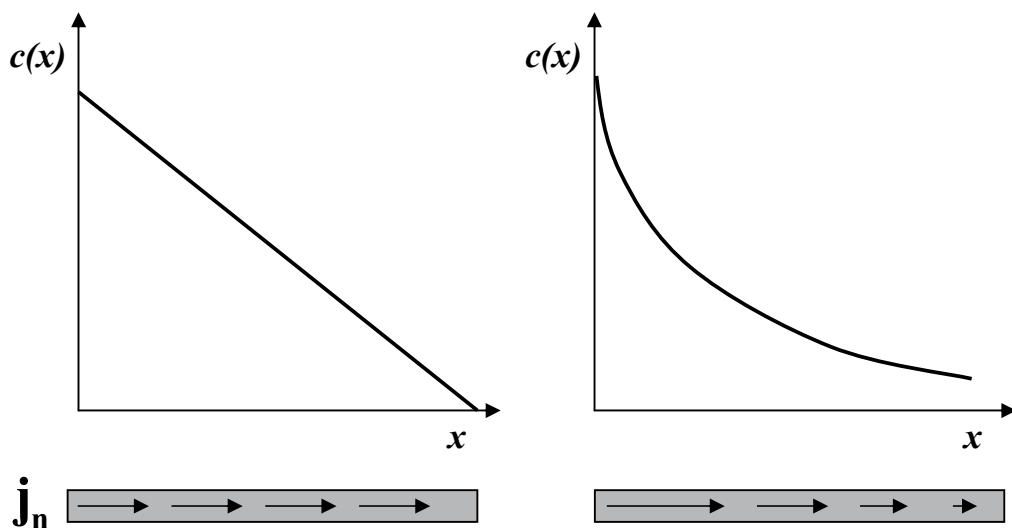
Adott  $A_S$  nagyságú felületen  $x$  irányban áthaladó komponensáram az áramsűrűség és a felületnagyság szorzata:

$$I_n = j_n \cdot A_S = -D \cdot A_S \cdot \frac{dc}{dx} \quad (12.2.8)$$

Fick I-es törvénye a következő kísérleti tapasztalatokat foglalja össze:

- a diffúzió anyagáram a koncentráció térbeli változásának a meredekségével (a  $c(x)$  függvény deriváltjával) arányos,
- a diffúziós áram mindig a csökkenő koncentráció irányába folyik,
- a  $D$  diffúziós együttható értéke mindig pozitív, mértékegysége pedig  $m^2s^{-1}$ ,

Vegyük észre, hogy az áramsűrűség, amely  $\nabla c$ -vel arányos, általában nem állandó, hanem mind az időtől, mind pedig a helytől függ. Az áramsűrűség és a koncentráció-eloszlás kapcsolatát a 12.2.2. ábra mutatja. A diffúziós áramsűrűség helytől való függésének mértékét az áramsűrűség divergenciája adja meg. Ez valójában a koncentráció-hely függvény második deriváltjával arányos. A helykoordinátáktól csak akkor független, ha teljesül a  $\nabla c = konst.$  feltétel, azaz a koncentráció a hely függvényében lineárisan változik (ekkor ugyanis a második derivált zérus). Minden más esetben az áramsűrűség maga is függvénye a helynek.



**12.2.2. ábra:** A koncentráció-eloszlás és a diffúziós áramsűrűség kapcsolata egy adott időpillanatban. Az ábra alatti vektorok hossza az áramsűrűség nagyságát jelölik a hely függvényében.

## Fick II. törvénye

A  $\mathbf{j}_n$  diffúziós áramsűrűség helyett gyakran célszerű a koncentráció eloszlás időbeni változását vizsgálni. A  $c(\mathbf{r}, t)$  függvényt Fick I. törvényéből a diffundáló komponensre vonatkozó mérlegegyenlettel határozzuk meg. Az egyszerűség kedvéért először egyirányú diffúziót vizsgálunk. Vegyünk egy olyan képzeletbeli kockát, amelynek  $\Delta x$  nagyságú az élhossza, így az  $x$  irányban két  $A_s = (\Delta x)^2$  nagyságú, egymástól  $\Delta x$  távolságban lévő felületet tartalmaz (lásd 12.1.1 ábrát).

Vizsgáljuk meg az anyagtranszportot ebben a  $(\Delta x)^3$  térfogatú kockában. Nem kell mást tennünk, mind megfelelően alkalmaznunk a 12.1.1 fejezetben a lokális mérlegegyenletről tanultakat. Diffúzió esetén  $\mathbf{j}_E$  szerepét a  $\mathbf{j}_n$  komponens áram veszi át, a  $\rho_E(\mathbf{r}, t)$  sűrűség helyett pedig a  $c(\mathbf{r}, t)$  lokális koncentrációt kell írunk. Ha ezt megtesszük, és három dimenzióra általánosítunk, akkor megkapjuk a lokális koncentráció változást leíró differenciálegyenletet:

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_n = -\text{div } \mathbf{j}_n \quad (12.2.9)$$

Ebbe helyettesítve a (12.2.2)-es egyenlettel megadott Fick első törvényét, a koncentráció időbeli változásra kapjuk, hogy:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\text{div}(-D \text{grad } c) = -\nabla \cdot (-D \nabla c) \quad (12.2.10)$$

Ha feltételezzük, hogy  $D$  diffúziós együttható független a helytől – azaz független a koncentrációtól, amely helyfüggő – akkor  $D$  kivihető divergencia elé.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \text{div} \cdot (\text{grad} \cdot c) = D \nabla^2 c \quad (12.2.11)$$

ahol  $\nabla^2 = \text{div grad}$  operátor az un. **Laplace operátor**<sup>1</sup>

A (12.2.11)-es parciális differenciálegyenlet **Fick II. törvényének** nevezzük. Ennek egyirányú diffúzióra alkalmazható alakja:

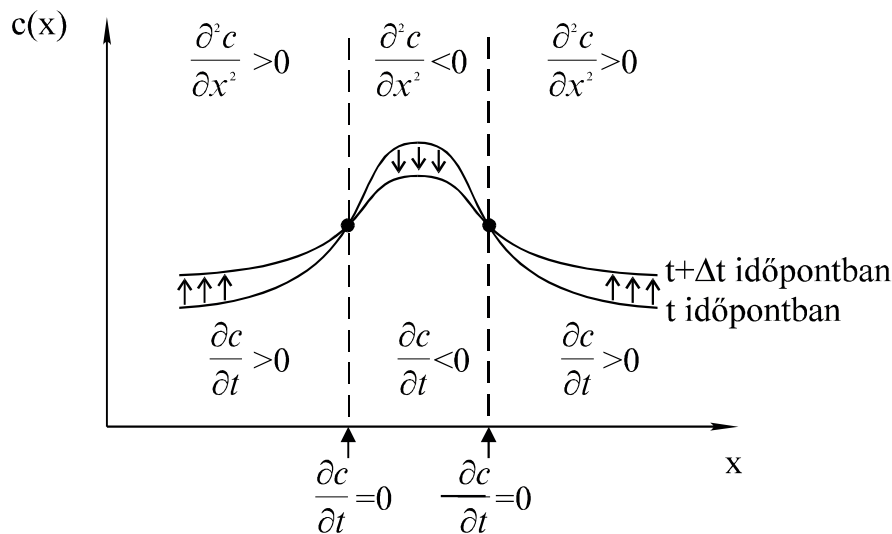
$$\left( \frac{\partial c}{\partial t} \right)_x = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)_i \quad (12.2.12)$$

---

<sup>1</sup> . **Laplace operátor** jelentése a következő:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Vegyük észre, hogy egy adott helyen a koncentráció időbeli változása, a koncentráció-hely szerinti második deriváltjától, a  $c(x)$  koncentráció eloszlás görbületétől függ. A koncentráció-változással kapcsolatos állításokat a 12.2.3. ábra szemlélteti



**12.2.3. ábra:** A koncentráció eloszlás két időpontban.

Fick II. törvényéből az alábbiak olvashatók ki. Mivel a diffúziós együttható mindig pozitív, ezért

- ott, ahol a  $c(x)$  függvény görbülete pozitív („felülről” nézve homorú), a koncentráció az idővel nő,
- ott, ahol a  $c(x)$  függvény görbülete negatív (domború), ott a koncentráció csökken,
- ott, ahol a  $c(x)$  függvénynek inflexiós pontja van, a görbület zérus, a koncentráció időben nem változik.

Meg kell jegyezni, hogy ez a harmadik, az inflexiós pontra vonatkozó megállapítás nem minden esetben teljesül.

Fick II. törvényéből arra is következtethetünk, hogy a görbület az időben csökken, a koncentráció-eloszlás kisimul. **A diffúzió nem kedvez a mintázatok kialakulásának.**

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) < 0 \quad (12.2.13)$$

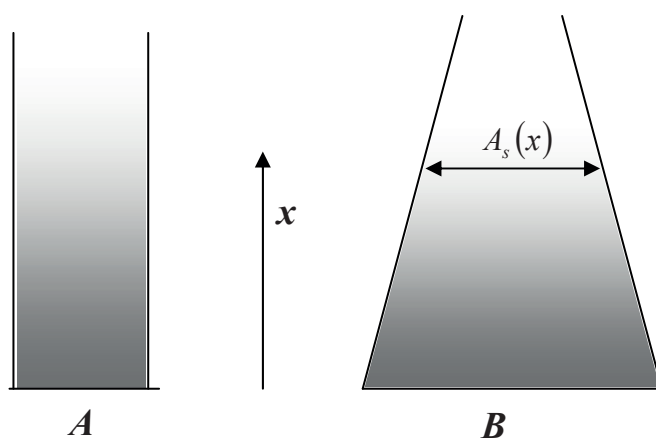
A fenti ún. **simulációs törvényből** rögtön következik az is, hogy a diffúzió sebessége is csökken az idő függvényében:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial c}{\partial t} \right) < 0 \quad (12.2.14)$$

Az egydimenziós diffúzióra vonatkozó (12.2.12)-es törvény csak abban az esetben érvényes, ha a diffúzió állandó nagyságú felületen keresztül történik és a diffúziós együttható független a koncentrációtól. Ha nem párhuzamos falú edényben vizsgáljuk a diffúzió folyamatát, amely már nem tekinthető egydimenziósnak, ahogy azt a 12.2.4 B ábra mutatja, akkor Fick II. törvényét az  $A_s(x)$  **diffúziós keresztmetszet** helytől való függésének figyelembe vételével módosítani kell.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{1}{A_s} \cdot \frac{\partial A_s}{\partial x} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (12.2.15)$$

A fenti differenciálegyenletből kiolvasható, ha a diffúziós keresztmetszet állandó, akkor visszkapjuk a (12.2.12)-es egyenletet.



#### 12.2.4 ábra: Komponens transzport állandó és változó diffúziós keresztmetszetenél

A diffúziós együttható koncentrációtól való függését is figyelembe vehetjük. Ennek okait a 12.2.2.7 fejezetben tárgyaljuk. A  $D(c)$  függés alapján a (12.2.12)-es egyenletet az alábbi formában írhatjuk át:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \left( \frac{\partial D}{\partial c} \right) \cdot \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 \quad (12.2.16)$$

A fenti egyenlet annál jobban tér el Fick II. törvényétől, minél nagyobb a koncentrációgradiens. Ha a koncentráció kismértékben változik a hely függvényében, akkor a (12.2.16)-os összefüggés jobb oldalának második tagja elhanyagolható az első mellett.

Gyakran alkalmazott egyszerűsítést jelent, ha a koncentrációtól függő diffúziós együttható helyett, ennek  $\bar{D}$  átlagértékét használjuk. Ha  $c_1$  és  $c_2$  koncentráció tartományban meghatározzuk a  $D(c)$  függést, ebből az átlagos diffúziós együtthatót az alábbi módon kaphatjuk meg:



$$\bar{D} = \frac{1}{c_2 - c_1} \int_{c_1}^{c_2} D(c) dc \quad (12.2.17)$$

Ennek felhasználásával a (12.2.16)-os differenciálegyenlet helyett az egyszerűbb Fick-féle egyenletet használhatjuk.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \left( \frac{\partial D}{\partial c} \right) \cdot \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 \approx \bar{D} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (12.2.18)$$

A Fick törvényekben megjelenő  $D$  arányossági tényezőnek, a diffúziós együtthatónak, az értéke nagymértékben függ a közeg halmazállapotától és a diffundáló molekula méretétől. A diffúziós anyagtranszport gázokban a leggyorsabb, a diffúziós együttható értéke  $10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  nagyságrendjébe esik. Folyadékokban a diffúzió lassúbb folyamat,  $D$  tipikus értéke  $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ . Szilárdtestekben lejátszódó anyagtranszportot  $10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$  körüli diffúziós együtthatóval lehet jellemezni. Polimerekben a diffúziós együttható a folyadék és a szilárdtest értékek közé esik. A diffúziós együtthatót meghatározó tényezőkkel a 12.2.3. fejezetben foglalkozunk részletesen.

Az eddigiek során kétkomponensű rendszereket vizsgáltunk. Szigorúan véve a Fick törvények ilyen rendszerekre vonatkoznak. Többkomponensű rendszereknél előfordulhat, hogy a diffundáló anyag áramsűrűségét nem csak saját komponensének koncentrációgradiense, hanem harmadik komponens koncentrációjának eloszlása is befolyásolhatja. Néhány esetben a diffundáló anyag fluxusát akár egy nagyságrenddel is megnövelheti a harmadik komponens gradiense. Például ha a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  diffúzióját vizsgáljuk tömény  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oldatból desztillált vízbe, akkor azt tapasztaljuk, hogy acetont adva a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oldathoz a diffúziós áramsűrűség jelentősen megnő. Az aceton mennyiségétől függően akár nyolcszoros fluxus növekedés is tapasztalható. Ha fordítva járunk el és az acetont a desztillált vízhez adjuk, akkor  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  transzportját a vizes oldatból az aceton –víz elegyhez lelassíthatjuk. Ezekből a kísérleti tapasztalatokból leszűrhető az a következtetés, hogy az aceton térbeli eloszlása jelentősen befolyásolja a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  diffúzióját. A diffúzió többkomponensű rendszerben történő leírására az Onsager-féle formalizmust használják. Eszerint az  $i$ -edik komponens diffúziója az  $n$  komponensű rendszerben a következőképpen írható fel:

$$\mathbf{j}_{n,i} = - \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij} \nabla c_j \quad (12.2.19)$$

Eddigi ismereteink szerint néhány érdekes kivételtől eltekintve az esetek nagy többségében nincs jelentős hatása a harmadik vagy többedik komponensnek.

### 12.2.1.1 Radiális irányú diffúzió törvényei

Igen gyakran találkozunk radiális irányú diffúzióval. Gondoljunk például arra, hogy egy folyadékcseppből - nyugalmi körülmények között - az oldott anyag a tér minden irányában egyforma intenzitással diffundál. A radiális diffúzió két fajtája van. Ez egyaránt végbe mehet két és három dimenzióban, ahogy azt a 12.2.5 ábra mutatja. A sugár menti diffúzió leírására célszerű áttérni gömbi (polár-) koordinátákra. Ekkor az egyik változó a sugár, a másik két változó pedig két szög. Amennyiben a diffúziós folyamat egy teljes kör területéhez, vagy a teljes gömb felszínéhez kötődik, úgy a szögek, mint változók kiesnek a leírásból. A továbbiakban háromdimenziós radiális diffúzióval foglalkozunk. A kétdimenziós esetet a következő fejezet tárgyalja.

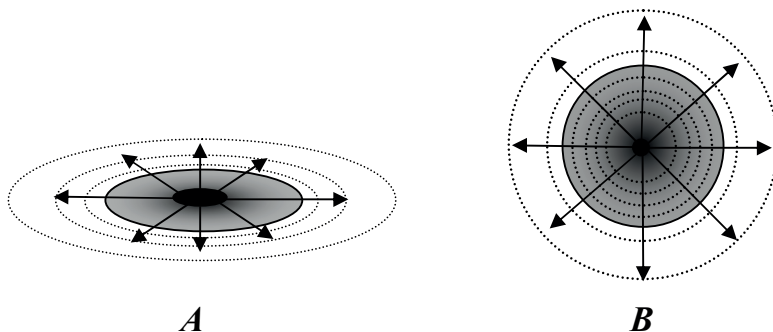
A  $j_n$  radiális komponensáram-sűrűség a koordináta rendszer középpontjától  $r$  távolságra lévő egységnyi nagyságú gömbfelületen, időegység alatt áthaladó anyagmennyiséget jelenti. Mivel a koncentráció csak a sugár irányában változik, ezért gradiense:

$$\nabla c = \frac{\partial c}{\partial r} \quad (12.2.20)$$

Ennek megfelelően Fick első törvényét radiális irányú diffúzióra a következőképpen írhatjuk:

$$j_n = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \quad (12.2.21)$$

Fick második törvényének levezetésénél figyelembe kell vennünk azt is, hogy nemcsak az áramsűrűség, hanem a gömbfelület nagysága is változik, amikor a középponttól távolodunk. Ez azt jelenti, hogy nem elég csak az áramsűrűség divergenciáját vizsgálnunk, hanem a felület változására is tekintettel kell lennünk.



**12.2.5 ábra:** A radiális irányú diffúziós áram síkban (A) és térben (B)

Használjuk ki az anyagmérleget. Vizsgáljuk meg a középponttól  $r + \Delta r$ , illetve  $r$  távolságra található gömbhéjak közötti térrészben a diffúzió következtében fellépő koncentrációváltozást. Tegyük fel, hogy a diffúzió belülről kifelé megy. Ha a belépő és a kilépő áramok nagysága nem egyezik meg, akkor a  $\Delta r$  vastagságú és  $\Delta V$  térfogatú gömbhéjban megváltozik a koncentráció. Az anyagmérleg szerint e gömbhéjban a diffundáló komponens mennyiségének megváltozása:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = I_n(r) - I_n(r + \Delta r) \quad (12.2.22)$$

A koncentrációváltozás meghatározása érdekében a fenti egyenlet mindkét oldalát el kell osztani a gömbhéj  $\Delta V = 4r^2\pi \cdot \Delta r$  térfogatával. Ekkor kapjuk, hogy

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{I_n(r) - I_n(r + \Delta r)}{4r^2\pi \cdot \Delta r} \quad (12.2.23)$$

Írjuk át a fenti egyenletet az alábbi formába:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{-1}{4r^2\pi} \cdot \frac{I_n(r + \Delta r) - I_n(r)}{\Delta r} \quad (12.2.24)$$

Vegyük észre, hogy a fenti egyenlet jobb oldalának második tagja a  $\Delta r \rightarrow 0$  határesetben nem más, mint a komponensáram sugár szerinti deriváltja. A minden határon túli finomítás után a koncentrációváltozásra kapjuk, hogy

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{-1}{4r^2\pi} \cdot \frac{dI_n(r)}{dr} \quad (12.2.25)$$

A középponttól  $r$  távolságra lévő gömbhéjba lépő anyagáram az áramsűrűség és a gömbfelület szorzata:

$$I_n(r) = 4r^2\pi \cdot j_n(r) \quad (12.2.26)$$

A fenti két egyenlet összevonása után írhatjuk, hogy

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial(r^2 j_n)}{r^2 \partial r} \quad (12.2.27)$$

Ha ebbe a (12.2.21)-es Fick törvényt behelyettesítjük, akkor a következő összefüggéshez jutunk:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial(r^2 D \cdot \frac{\partial c}{\partial r})}{\partial r} \quad (12.2.28)$$

Ha a diffúziós együtthatót helytől függetlennek tekintjük, akkor megkapjuk a radiális diffúzió leggyakrabban használt alapegyenletét:

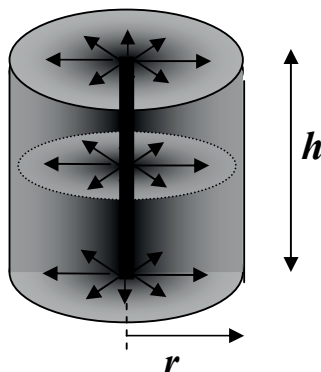
$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (12.2.29)$$

Vegyük észre, hogy ez a kifejezés lényegesen különbözik az egyirányú diffúzió (12.2.9)-es törvényétől. Itt ugyanis a jobb oldalon a koncentráció hely szerinti változásának nemcsak második, hanem első deriváltja is szerepel. Más formában is írhatjuk a (12.2.29)-es diffúziós egyenletet. A jobb oldalon lévő zárójeles kifejezés helyett írhatjuk ugyanis, hogy

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{1}{r} \frac{\partial^2 (rc)}{\partial r^2} \quad (12.2.30)$$

### 12.2.1.2 Hengerszimmetrikus diffúzió

Gyakran találkozunk olyan jelenségekkel, amelynek során henger alakú testből, pl. szálból, vagy vékony drótból diffundál ki valamilyen anyag, vagy ezek felületén játszódik le valamilyen fizikai, vagy kémiai reakció. Az ilyen transzportfolyamatok leírására nem alkalmazhatjuk sem a lineáris, sem pedig a radiális irányú diffúzióra levezetett összefüggéseket. Hengerszimmetrikus tárgyalásmódot kell alkalmaznunk, amelynél a diffúziós felület a hengerpalástnak felel meg.



12.2.6. ábra: Hengerszimmetrikus diffúziós áram

Vizsgáljuk meg a diffúziós folyamatot a 12.2.6. ábrán látható  $h$  magasságú hengeres test esetén. Tételezzük fel, hogy a diffúzió csak a hengerpalásra merőleges irányban játszódik le. Jellemezzük a  $c(r)$  koncentráció-eloszlást a henger tengelyétől mért  $r$  távolsággal. Tegyük fel, hogy a diffúzió belülről kifelé megy. Vizsgáljuk meg a középponttól  $r + \Delta r$ , illetve  $r$  távolságra található hengerpalástok közötti térrészben a diffúzió következtében fellépő koncentrációváltozást. A  $\Delta r$  vastagságú és  $\Delta V = 2\pi r h \cdot \Delta r$  térfogatú térrészben megváltozik a koncentráció, ha a belépő- és kilépő komponensáram különbözik. Az anyagmérleg szerint a hengerpalástok által közrefogott térfogatban a diffundáló komponens mennyiségének megváltozása:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = I_n(r) - I_n(r + \Delta r) \quad (12.2.31)$$

A koncentrációváltozás meghatározása érdekében a fenti egyenlet mindkét oldalát el kell osztani a gömbhéj  $\Delta V = 2\pi r h \cdot \Delta r$  térfogatával. Ekkor kapjuk, hogy

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{I_n(r) - I_n(r + \Delta r)}{2\pi r h \cdot \Delta r} \quad (12.2.32)$$

Írjuk át a fenti egyenletet az alábbi formába:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{1}{2\pi r h} \cdot \frac{I_n(r + \Delta r) - I_n(r)}{\Delta r} \quad (12.2.33)$$

A minden határon túli finomítás után ( $\Delta \mathbf{r} \rightarrow 0$ ) a koncentrációváltozásra kapjuk, hogy

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{1}{2\mathbf{r}\pi h} \cdot \frac{d\mathbf{I}_n(\mathbf{r})}{d\mathbf{r}} \quad (12.2.34)$$

A tengelytől  $r$  távolságra lévő térrészbe lépő anyagáram az áramsűrűség és a hengerpalást felületének szorzata:

$$\mathbf{I}_n(\mathbf{r}) = 2\mathbf{r}\pi \cdot h \cdot \mathbf{j}_n(\mathbf{r}) \quad (12.2.35)$$

A fenti két egyenlet összevonása után írhatjuk, hogy

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{1}{\mathbf{r}} \frac{\partial(\mathbf{r} \cdot \mathbf{j}_n)}{\partial \mathbf{r}} \quad (12.2.36)$$

Ha a fenti egyenletbe behelyettesítjük a radiális irányra vonatkozó (12.2.21)-es Fick törvényt, akkor kapjuk, hogy

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{\mathbf{r}} \cdot \frac{\partial(\mathbf{r}D \cdot \frac{\partial c}{\partial \mathbf{r}})}{\partial \mathbf{r}} \quad (12.2.37)$$

Ha a diffúziós együttható nem függ a helytől, akkor megkapjuk a hengerszimmetrikus diffúzió alapegyenletét:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \left( \frac{\partial^2 c}{\partial \mathbf{r}^2} + \frac{1}{\mathbf{r}} \cdot \frac{\partial c}{\partial \mathbf{r}} \right) \quad (12.2.38)$$

Vegyük észre, hogy ez a differenciálegyenlet alig különbözik a radiális diffúzió (12.2.29)-es törvényétől. Itt ugyanis a jobb oldalon a koncentráció-gradiens előtti szorzó  $2/r$  helyett  $1/r$ . Az is látható, hogy a hengeres test  $h$  magassága nem játszik szerepet, ezért a (12.2.38)-as differenciálegyenletet – a megfelelő peremfeltételek ismeretében - egyaránt használhatjuk végtelen hosszú szálak, vagy elhanyagolható vastagságú korongok körüli diffúzió leírására.

### 12.2.2 A diffúziós egyenletek analitikus megoldása

A koncentrációk térbeli eloszlásának meghatározásához meg kell oldanunk Fick II. törvényével megfogalmazott differenciálegyenletet. A megoldáshoz ismernünk kell a **kezdeti érték-** és a **perem feltételeket**.

A kezdeti érték-feltétel a kiindulási állapottal kapcsolatos. Egyirányú diffúzió esetén ez a  $t = 0$  időponthoz tartozó koncentráció-eloszlás, a  $c(0, x)$  függvény megadását jelenti. Radiális, vagy hengerszimmetrikus diffúziónál a kezdeti érték feltételt a  $c(0, r)$  függvény ismerete jelenti.

A peremfeltételekkel a kísérleti elrendezés geometriájából adódó korlátozásokat fogalmazzuk meg. Megadjuk, hogy mekkora a koncentráció vagy az áramsűrűség a diffúziós folyamat peremét jelölő  $x = 0$ , vagy az  $r = 0$  pontban, vagy a rendszer végét jelentő  $x=L$ , vagy  $r = L$  pontban.

Egyszerűsíti a diffúziós differenciálegyenletek megoldását a stacionárius eset. A **stacionárius állapot** időtől független, nem egyensúlyi állapotot jelent, amelynek matematikai feltétele:

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} = 0 \quad (12.2.39)$$

A diffúziós egyenletek megoldásában akkor csak helykoordináták szerepelnek.

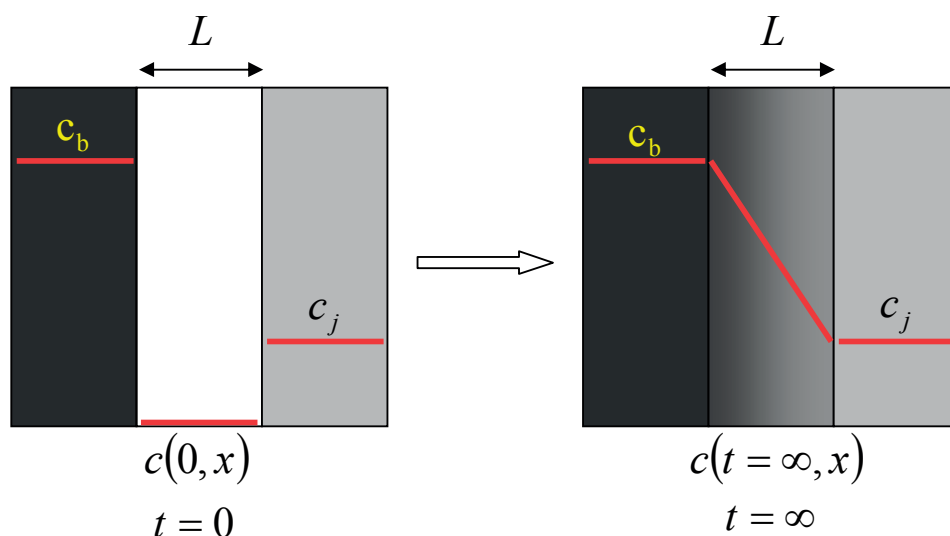
A következőkben néhány gyakrabban előforduló diffúziós probléma megoldásával foglalkozunk a teljesség igénye nélkül. Először a stacionárius diffúzió törvényszerűségeit vizsgáljuk, majd ezt követően térünk rá az általános tárgyalásra.

### 12.2.2.1 Koncentráció-eloszlás egyirányú stacionárius diffúziónál

Válasszunk el egy  $L$  vastagságú membránnal elválasztott cellát, amelynek két térrészében eltérő koncentrációjú oldatok vannak. Jelöljük a membrán bal oldalán lévő oldat koncentrációját  $c_b$ -vel, a jobb oldalon levőé pedig  $c_j$ -vel. Legyen  $c_b > c_j$  és gondoskodjunk arról, hogy a két oldalon lévő koncentráció időben ne változzon. Ez a feltétel automatikusan teljesül, ha az oldatok térfogata olyan nagy, hogy a belőlük diffúzióval eltávozó, illetve érkező oldott anyag nem okoz észrevehető koncentráció-változást. Ha a membrán átjárható mind az oldószerre, mind pedig az adott anyagra nézve, akkor megindul az oldott anyag diffúziója a bal oldalról a jobb oldal irányába.

A kezdeti érték feltételek:  $c(0, x) = 0$  ha  $0 < x < L$ ,  $c(0, L) = c_j$  és  $c(0, 0) = c_b$

a peremfeltételek pedig  $c(t, 0) = c_b$ , és  $c(t, L) = c_j$ .



### 12.2.7. ábra: Koncentráció-eloszlás egyirányú stacionárius diffúziónál

Ha  $c_j$  nem nulla, akkor kezdetben mindkét oldatból megindul a diffúzió a membrán közepe felé. A 12.2.7 ábrán mutatjuk be a koncentráció eloszlás jelleggörbéit a kezdeti időpillanatban és hosszú idő után. Stacionárius esetben a koncentráció eloszlását Fick II. egyenletének megoldása szolgáltatja. Ekkor a koncentráció eloszlás nem függ az időtől, azaz a (12.2.12) Fick II egyenlet bal oldala és így a jobb oldala is bármely  $0 < x < L$  estén nulla.

Ennek következtében a koncentráció- eloszlás meghatározásához az alábbi differenciálegyenletet kell megoldanunk.

$$0 = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (12.2.40)$$

Mivel  $D \neq 0$ , a megoldás nem függ a diffúziós együttható értékétől:

$$0 = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (12.2.41)$$

Ha a második derivált nulla, ez azt jelenti, hogy az első derivált konstans, jelöljük ezt  $m$ -el.

$$\frac{\partial c}{\partial x} = m \quad (12.2.42)$$

Ebből a deriválás szabályai alapján következik, hogy a membránban kialakuló koncentráció profil lineáris,

$$c(x) = mx + b \quad (12.2.43)$$

ahol  $b$  egy másik állandó. Ha figyelembe vesszük a peremfeltételeket, akkor a konstansok helyettesíthetők a  $c_b$  és  $c_j$  koncentrációkkal. A megoldás:

$$c(x) = -\frac{c_b - c_j}{L} x + c_b \quad (12.2.44)$$

Fick II. törvénye alapján levonhatjuk azt a következtetést, hogy amennyiben a diffúziós együttható nem függ a koncentrációtól, egyirányú **stacionárius diffúzió esetén a koncentráció a hely függvényében lineárisan változik**. A stacionárius diffúzió feltételéből az is következik, hogy a komponensáram-sűrűség nem változik a hely függvényében, ami lehetőséget ad arra, hogy a diffúziós együtthatót viszonylag egyszerű kísérleti elrendezéssel meghatározzuk. Ebben az esetben a diffúziós áram ugyanis

$$I_n = \frac{dn}{dt} = -D \cdot A_s \frac{dc}{dx} = -D \cdot A_s \frac{c_j - c_b}{L} = -D \cdot A_s \frac{\Delta c}{L} \quad (12.2.45)$$

Ebből pedig a diffúziós együtthatóra kapjuk, hogy

$$D = -\frac{I_n \cdot L}{A_s \cdot \Delta c} \quad (12.2.46)$$

A (12.2.45)-ös egyenlet alapján kifejezhetjük a komponensáram sűrűséget a koncentráció különbséggel:

$$j_n = -D \frac{\Delta c}{L} \quad (12.2.47)$$

Az egységnyi koncentrációkülönbségre vonatkozó áramsűrűséget a **membrán permeabilitásának** nevezzük.

$$P_{erm} = \frac{j_n}{\Delta c} = \frac{D}{L} \quad (12.2.48)$$



A permeabilitás a diffúziós együtthatónak és a membrán vastagságának a hányadosa.

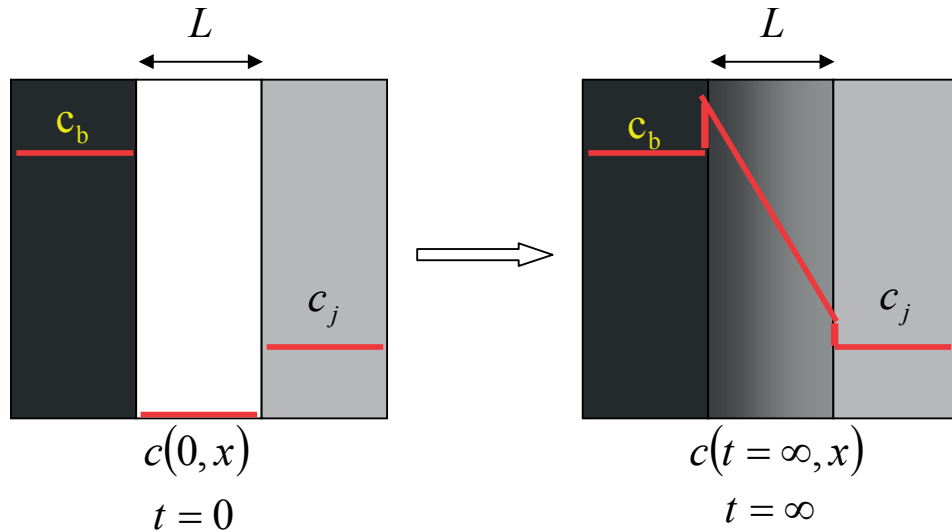
A következőkben vizsgáljuk meg azt az esetet, amikor a membrán és az oldatfázis között megoszlási egyensúly alakul ki. Jellemezzük ezt az egyensúlyt a  $K_m$  megoszlási hányadossal, amelyet az alábbi módon definiálunk:

$$K_m = \frac{c_m}{c} \quad (12.2.49)$$

ahol  $c_m$  a diffundáló komponens membránbeli koncentrációját jelöli. Stacionárius esetben a membránban kialakuló koncentráció profil lineáris lesz. Alkalmazhatjuk tehát a (12.2.42)-es általános egyenletet. Most azonban már mások a peremfeltételek. Az eredeti  $c(t, 0) = c_b$ , és  $c(t, L) = c_j$  eredeti feltétel helyett, most azt írhatjuk, hogy  $c(t, 0) = K_m c_b$  és  $c(t, L) = K_m c_j$ . A peremfeltételek figyelembe vételével a koncentráció eloszlás a következő függvénnyel írható le:

$$c(x) = -K_m \frac{c_b - c_j}{L} x + K_m \cdot c_b \quad (12.2.50)$$

A megoszlással együttjáró stacionárius diffúzió koncentráció-profilját a 12.2.8. ábra mutatja.



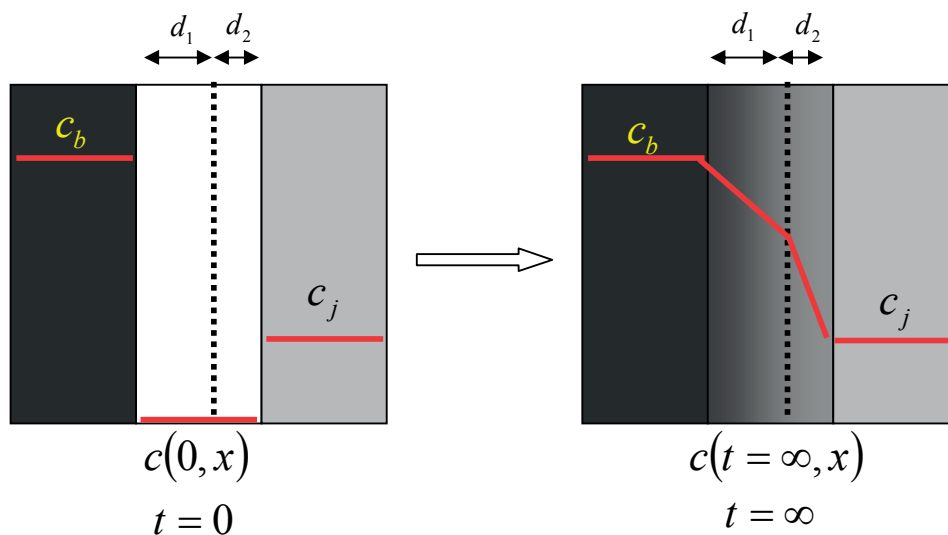
**12.2.8. ábra:** Koncentráció-eloszlás megoszlással együtt járó stacionárius diffúziónál. Ebben az esetben a megoszlási hányados  $K_m > 1$ .

Ezután vizsgáljuk meg azt az esetet, amikor a membrán két eltérő tulajdonságú rétegből áll. Ezekben a diffúziós együttható értéke különbözik. Jelöljük ezt a  $d_1$  vastagságú rétegben  $D_1$ -el és a  $d_2$  vastagságú rétegben pedig  $D_2$ -vel. Határozzuk meg az oldott anyag koncentrációjának eloszlását a két membránban. Stacionárius állapot ugyanúgy beáll, mint az előző, egyszerűbb esetben. A két membránban a komponens áramsűrűség azonos lesz, mert

ha nem így lenne, akkor a két membrán érintkezésénél vagy feldúsulna, vagy pedig fokozatosan elszegényedne a diffundáló komponens, ami ellentmondana a stacionaritás időbeli változatlansága feltételének. Az áramsűrűségek megegyezésének feltétele:

$$\mathbf{j}_{n,1} = \mathbf{j}_{n,2} \quad -D_1 (\mathbf{grad} \cdot \mathbf{c})_1 = -D_2 (\mathbf{grad} \cdot \mathbf{c})_2 \quad (12.2.51)$$

A koncentrációk meredeksége és a diffúziós együtthatók tehát fordítottan arányosak. A kisebb áteresztő képességű membránban nagyobb gradiens alakul ki, ahogy azt a 12.2.9. ábra is mutatja.



**12.2.9. ábra:** Koncentráció-eloszlás egyirányú stacionárius diffúziónál kétrétegű membránban.  $D_1 > D_2$

### 12.2.2.2 Radiális irányú stacionárius diffúzió

A radiális diffúzió az anyagtranszport irányától függően két alapvető formája létezik. Az egyik esetben a molekulák egy rögzített részecske felületéről diffundálnak a közegbe, a másik eset ennek fordítottja, amikor a tömbfázisból történik diffúzió egy gömb alakú részecske (adszorbens) felületére. Mindkét esetre alkalmazhatjuk radiális irányú stacionárius diffúzió feltételét, más és más peremfeltételekkel. A (12.2.30)-as és a (12.2.39)-es összefüggés alapján írhatjuk, hogy stacionárius esetben:

$$\frac{\partial^2 (rc)}{\partial r^2} = 0 \quad (12.2.52)$$

A  $c(r)$  függvény meghatározásához vegyük figyelembe azt, hogy mivel a konstans deriváltja zérus, tehát írhatjuk, hogy

$$\frac{\partial (rc)}{\partial r} = k_1 \quad (12.2.53)$$

A további integrálás után kapjuk, az általános megoldást, amely a következő:

$$c(r) = k_1 + \frac{k_2}{r} \quad (12.2.54)$$

A  $k_1$  és  $k_2$  konstansok értékét a peremfeltételek segítségével határozhatjuk meg.

*a) Stacionárius diffúzió gömb alakú katalizátorhoz*

Helyezzünk el nagy térfogatú,  $c_o$  koncentrációjú oldatban  $a_r$  sugarú gömb alakú katalizátort. Tegyük fel, hogy minden olyan molekula, amely megkötődik a katalizátor felületén, rögtön átalakul. Így a felületen a koncentráció mindig zérus:  $c(r = a_r) = 0$ . Legyen a másik peremfeltétel az, hogy a katalizátortól távol a koncentráció maradjon állandó.

A  $c(r = a_r) = 0$  és a  $c(r \gg a_r) = c_o$  peremfeltételek segítségével határozzuk meg a (12.2.54)-es egyenletben szereplő  $k_1$  és  $k_2$  konstansok értékét. Eredményül kapjuk, hogy

$$c(r) = c_o \left( 1 - \frac{a_r}{r} \right) \quad r \geq a_r \quad (12.2.55)$$

A fenti függvényből látszik, hogy **radiális diffúziónál stacionárius esetben nem kapunk lineáris koncentráció-hely függést**. Ezt mutatja a 12.2.10. ábra. Ezen az ábrán jól látható, hogy a gömbfelülettől távol a koncentráció kevésé változik, de a felülethez közeledve egyre meredekebben csökken.

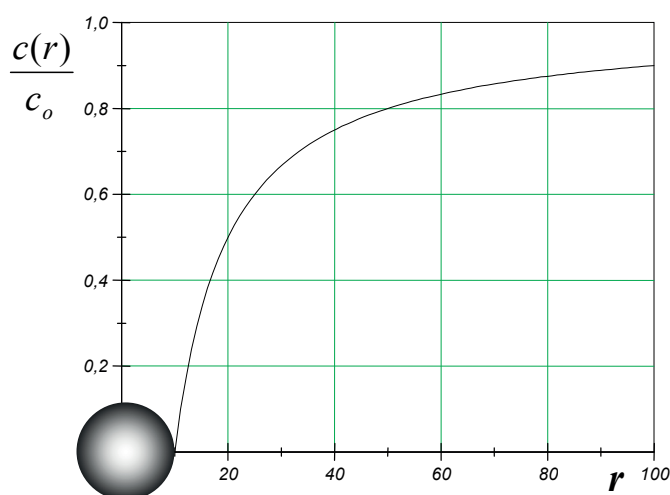
Fick I törvénye segítségével a (12.2.21)-es egyenletből meghatározhatjuk a radiális áramsűrűséget is. Erre azt kapjuk, hogy

$$j_r(r) = -D \frac{\partial c}{\partial r} = D \cdot c_o \frac{a_r}{r^2} \quad (12.2.56)$$

Diffúzió által kontrollált felületi folyamatoknál fontos a felületi anyagáram ismerete. Ezt könnyen megkaphatjuk, ha az áramsűrűséget megszorozzuk a felület nagyságával:

$$I_r(r = a_r) = 4a_r^2 \pi \cdot j_r(a_r) = 4\pi \cdot a_r D \cdot c_o \quad (12.2.57)$$

A komponensáram egyenesen arányos az oldat koncentrációval és a gömb alakú katalizátor sugarával. Ebből következik, hogy **a felületre érkező molekulák száma nem a katalizátor felületével, ahogy azt naivul várnánk, hanem annak sugarával arányos.**



**12.2.10. ábra:** Koncentráció-eloszlás stacionárius radiális diffúziónál. A molekulák az oldatból diffundálnak a katalizátor felületére.

*b) Stacionárius diffúzió gömb alakú anyag felületéről a tömbfázisba*

Most az előbb tárgyalt eset fordítottját vizsgáljuk. Gömb alakú anyag felületéről diffúzió által távoznak el a molekulák. Legyen a gömb felületén a diffundáló komponens koncentrációja állandó:  $c(r = a_r) = c_s$ . A másik peremfeltétel meg az, hogy a gömb felületétől távol a koncentráció legyen zérus:  $c(r \gg a_r) = 0$ . Ezen feltételek figyelembevételével a (12.2.54)-es egyenlet konstansait meghatározva írhatjuk, hogy

$$c(r) = c_s \cdot \frac{a_r}{r} \quad r \geq a_r \quad (12.2.58)$$

A 12.2.11. ábrán látható, hogy a  $c_s$  felületi koncentráció nagymértékben csökken, ahogy eltávolodunk a felülettől.

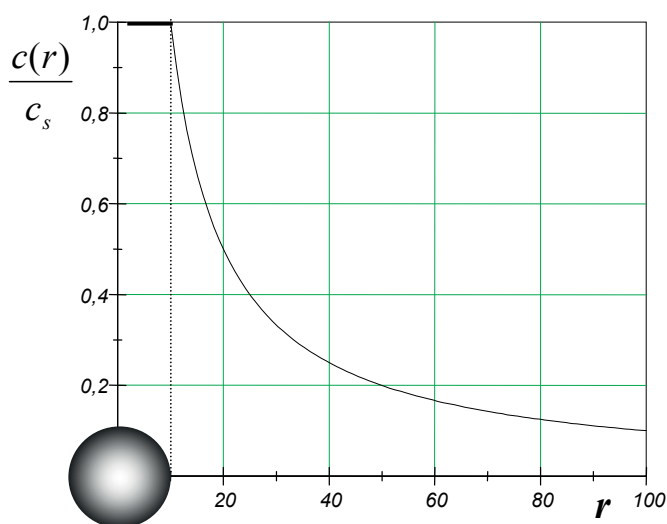
A (12.2.56)-os egyenlet alapján meghatározhatjuk a radiális áramsűrűséget. Az eredmény:

$$j_r(r) = D \cdot c_s \frac{a_r}{r^2} \quad (12.2.59)$$

Ennek segítségével a komponensáramra kapjuk, hogy

$$I_r(r = a_r) = 4a_r^2 \pi \cdot j_r(a_r) = 4\pi a_r D \cdot c_s \quad (12.2.60)$$

A komponensáram egyenesen arányos a felületi koncentrációval és a gömb alakú szorbens sugarával.



**12.2.11. ábra:** Koncentráció-eloszlás stacionárius radiális diffúziónál. A molekulák a felületről diffundálnak a tömbfázisba

### 12.2.2.3 Stacionárius hengerszimmetrikus diffúzió

A stacionárius hengerszimmetrikus diffúzió feltétele a (12.2.38)-as összefüggés alapján:

$$0 = \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \quad (12.2.61)$$

Ennek a differenciálegyenletnek az általános megoldása a következő:

$$c(r) = k_1 + k_2 \ln r \quad (12.2.62)$$

ahol a  $k_1$  és  $k_2$  konstansok értékét a peremfeltételek segítségével határozhatjuk meg. A diffúzió irányától függően két esetet vizsgálhatunk.

#### *a) Stacionárius diffúzió a henger alakú test felületéről*

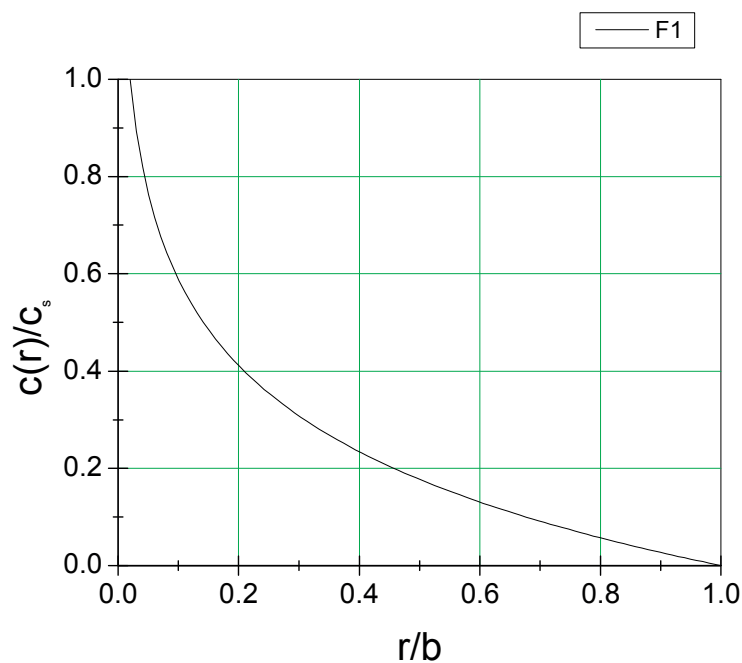
Ha az  $a_r$  sugarú, sugarához képest hosszú henger alakú anyag felületén a koncentráció állandó, ekkor írhatjuk, hogy  $c(r = a_r) = c_s$ . A henger tengelyétől  $b \gg a_r$  távolságra legyen a koncentráció állandó. Ennek feltétele:  $c(r \geq b) = c_b$ . A két peremfeltétel segítségével a (12.2.62)-es egyenletet átírhatjuk:

$$c(r) = \frac{c_s \ln\left(\frac{b}{r}\right) - c_b \ln\left(\frac{a_r}{r}\right)}{\ln\left(\frac{b}{a_r}\right)} \quad (12.2.63)$$

Amennyiben feltételezzük, hogy az  $r = b$  távolságnál a diffundáló anyag koncentrációja zérusra csökken  $c(r \geq b) = c_b = 0$ , akkor a fenti összefüggés egyszerűsödik.

$$c(r) = c_s \cdot \frac{\ln\left(\frac{b}{r}\right)}{\ln\left(\frac{b}{a_r}\right)} \quad (12.2.64)$$

Ebben az esetben a 12.2.12. ábra mutatja, hogyan függ a koncentráció a tengelytől mért távolság függvényében.



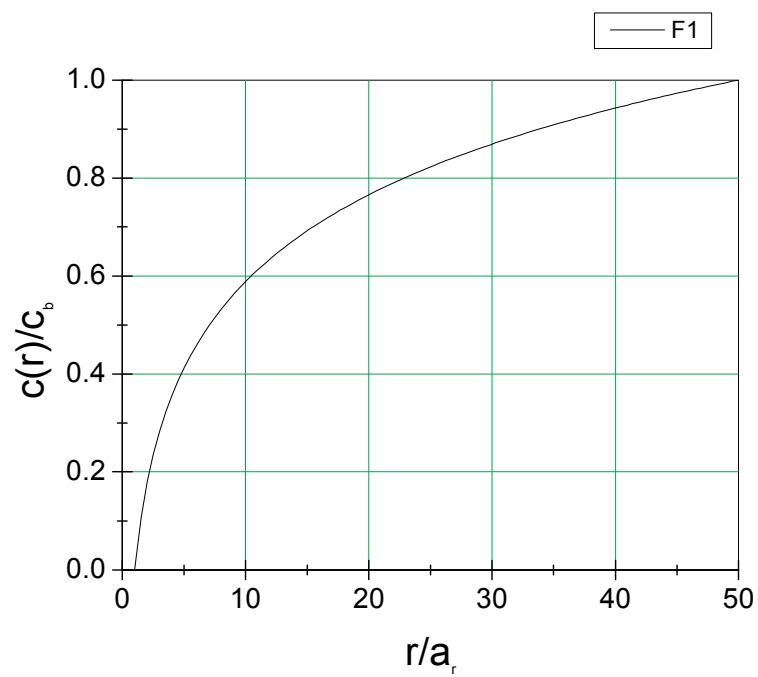
**12.2.12. ábra:** Koncentráció-eloszlás stacionárius hengeres diffúziónál a (12.2.64)-es egyenlet alapján. A molekulák a felületről diffundálnak a tömbfázisba.  $b/a_r = 50$  és  $c_b = 0$

*b) Stacionárius diffúzió a henger alakú test felületére*

Ha az  $a_r$  sugarú hengerhez diffundáló anyag a felületen rögtön elreagál, akkor  $c(r = a_r) = 0$ . A henger tengelyétől  $b \gg a_r$  távolságra a diffundáló anyag koncentrációja legyen állandó:  $c(r \geq b) = c_b$ . E peremfeltételek figyelembevételével a  $c(r)$  függvény a (12.2.63)-as egyenlet alapján az alábbira módosul:

$$c(r) = c_b \cdot \frac{\ln\left(\frac{r}{a_r}\right)}{\ln\left(\frac{b}{a_r}\right)} \quad (12.2.65)$$

A 12.2.13. ábra mutatja, hogyan változik a koncentráció a hely függvényében.



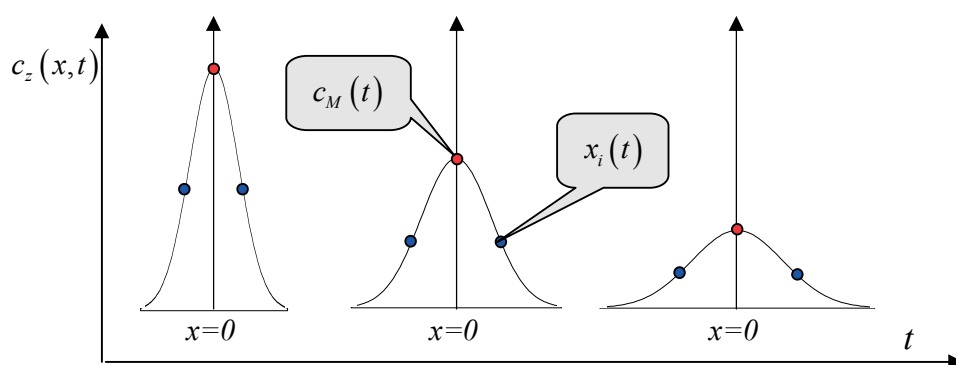
**12.2.13. ábra:** Koncentráció-eloszlás stacionárius hengeres diffúziónál a (12.2.65)-ös egyenlet alapján. A molekulák az oldatfázisból diffundálnak a felületre.  $b/a_r = 50$  és  $c_s = 0$



### 12.2.2.4 Koncentráció-zóna egydimenziós szabad diffúziója

Szigorúan véve szabad (korlátozásmentes) diffúzióról akkor beszélünk, amikor a közeg, amelyben a diffúziós folyamat végbemegy, végtelen méretű, peremfeltétel-jellegű korlátozás véges távolságban nincs. Gyakorlati szempontból korlátozásmentesnek tekintjük a véges méretű rendszerben lejátszódó diffúziót mindaddig, amíg a diffundáló anyag még nem éri el a kísérleti berendezés végét<sup>1</sup>.

Továbbiakban vizsgáljuk meg egy, az edény méretéhez képest elhanyagolható  $\delta$  vastagságú, a  $t = 0$  időpontban homogén eloszlású oldatréteg  $A_s$  keresztmetszetű felületen át történő kétoldali szabad diffúziójának kinetikáját. Az egydimenziós diffúzió az  $x$  irányba megy végbe, ahogy azt a 12.2.14. ábra is mutatja. Jellemezze a zóna koncentráció eloszlását a  $c_z(x, t)$ -függvény.



**12.2.14. ábra:** A koncentráció-zóna szabad diffúziója. A pontok a maximumot, illetve az inflexió helyeket mutatják.

A kezdeti állapotban az összes diffundáló komponens egy kis térfogatú,  $\delta_x$  vastagságú és  $A_s$  keresztmetszetű rétegben van. A diffúzió során az oldott anyag csak erre a felületre merőleges irányban diffundálhat. Tehát a diffundáló anyag  $n$  mennyisége nem változik, csak az  $x$  irányú eloszlása, ami azt jelenti, hogy 12.2.14. ábrán a görbe alatti területeknek minden pillanatban meg kell egyeznie.

$$n = A_s \int_{-\infty}^{\infty} c_z(x, t) dx = c_o \delta_x A_s \quad (12.2.66)$$

ahol  $c_o$  kezdeti koncentráció, melynek definíciója:

$$c_o = \frac{n}{A_s \cdot \delta_x} \quad (12.2.67)$$

<sup>1</sup> Pontosabban fogalmazva ha, teljesül a  $3\sqrt{2Dt} < L$  feltétel, ahol  $L$  a kísérleti berendezés hosszát jelenti.

Fick (12.2.12)-es összefüggéssel megadott II. törvényének a megoldásával keressük meg a koncentráció  $x$  helykoordináta és  $t$  idő szerinti  $c_z(x, t)$  függvényt. Tételezzük fel, hogy a  $D$  diffúziós együttható nem függ a koncentrációtól.

A (12.2.12)-es differenciálegyenletben kijelölt deriváltak elvégzésével beláthatjuk, hogy a megoldás a következő alakú:

$$c_z(x, t) = \frac{k_a}{t^{1/2}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (12.2.68)$$

Ahol  $k_a$  most még ismeretlen koncentráció·(idő)<sup>1/2</sup> dimenziójú paraméter, amelynek meghatározása érdekében vezessünk be egy új  $\xi$  változót:

$$\frac{x^2}{4Dt} = \xi^2 \quad (12.2.69)$$

Írjuk át a (12.2.66)-os egyenletet az újonnan bevezetett változó segítségével.

$$n = \frac{A_s k_a}{t^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\xi^2) 2(Dt)^{1/2} d\xi = 2A_s k_a D^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\xi^2) d\xi \quad (12.2.70)$$

Mivel a jobb oldalon álló integrál értéke (0.28) szerint  $\sqrt{\pi}$ , ezért a diffundáló anyag teljes mennyisége:

$$n = A_s k_a (4\pi D)^{1/2} \quad (12.2.71)$$

Ebből kifejezhetjük a  $k_a$  paramétert és behelyettesítve a (12.2.68)-as összefüggésbe megkapjuk a keresett  $c_z(x, t)$  függvényt:

$$c_z(x, t) = \frac{n}{A_s (4\pi Dt)^{1/2}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) = \frac{c_o \delta_x}{(4\pi Dt)^{1/2}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (12.2.72)$$

Vegyük észre, hogy a megoldás a Gauss-féle hibafüggvény.

A  $c_z(x, t)$  függvénynek az  $x=0$  helyen maximuma van és  $x \rightarrow \pm\infty$  határesetben a koncentráció zérushoz tart. A 12.2.15. ábrán az is látszik, hogy az idő előrehaladásával a harang-görbék egyre jobban kiszélesednek, és eközben maximumuk fokozatosan csökken.

Fontos paramétere a  $c_z(x, t)$  eloszlásfüggvénynek az  $x=0$  helyhez tartozó  $c_M$  maximális koncentráció, valamint az inflexiós ponthoz tartozó  $x_i$  távolság és  $c_i$  koncentráció. Mindkét mennyiség értéke változik a diffúziós folyamat során. A (12.2.72)-es egyenletből kiolvasható, hogy a  $c(0, t) = c_M(t)$  maximális koncentráció függése az időtől:

$$c_M(t) = \frac{c_o \delta_x}{(4\pi D)^{1/2}} \cdot t^{-1/2} \quad (12.2.73)$$

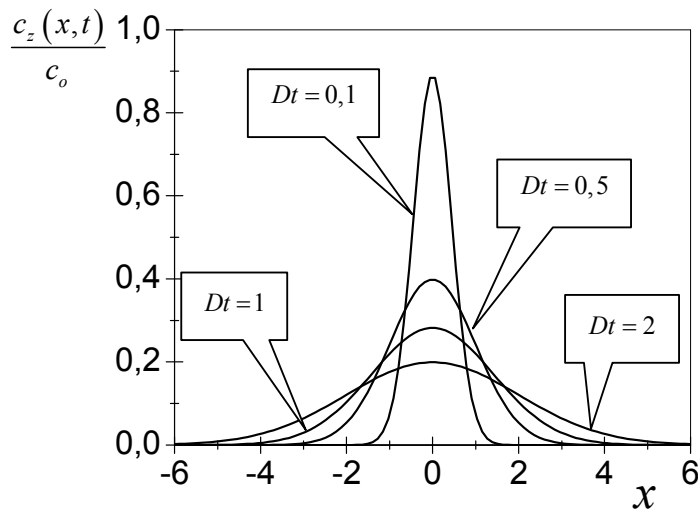
A  $c_M(t)$  maximális koncentráció figyelembevételével a (12.2.72)-es összefüggéssel megadott  $c(x,t)$  függvény egyszerűbb alakba írható:

$$c_z(x,t) = c_M(t) \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (12.2.74)$$

Az inflexiós ponthoz tartozó  $x_i(t)$  távolságot és  $c_i(t)$  koncentrációt a  $\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0$  feltétel segítségével határozhatjuk meg. A művelet elvégzése után kapjuk, hogy

$$x_i(t) = \sqrt{2D} \cdot t^{1/2} \quad c_i(t) = c_M(t) \cdot \frac{1}{\sqrt{e}} \quad (12.2.75)$$

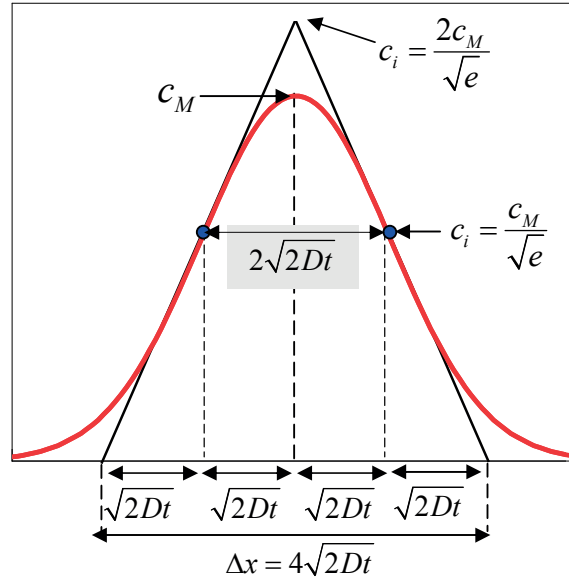
A maximális koncentrációra, valamint az inflexióhoz tartozó távolságra levezetett időfüggés tipikus jellemzője a diffúziós folyamatoknak. **Tisztán diffúziós jelenségeknél a karakterisztikus távolságok az idő négyzetgyökével arányosan változnak!**



**12.2.15. ábra:** A  $c_o$  kezdeti koncentráció egységében mért  $c(x,t)$  függvény különböző időpontokhoz tartozó alakja.

A (12.2.72)-es  $c_z(x,t)$  koncentrációeloszlás-függvény  $c_M(t)$ ,  $x_i(t)$  és  $c_i(t)$  jellegzetes pontjait úgy is meghatározhatjuk, hogy a függvény két inflexiós pontjához érintőket húzunk. Ezek az érintők az alapvonallal egyenlőszárú háromszöget zárnak be, ahogy

azt a 12.2.16-os ábra is mutatja. A háromszög magassága:  $2c_M(t)/\sqrt{e}$ , alapjának hossza:  $4\sqrt{2Dt}$ , az inflexiós pontokhoz tartozó helykoordináta:  $\pm\sqrt{2Dt}$  és az inflexióhoz tartozó koncentráció pedig:  $c_M/\sqrt{e}$ .



**12.2.16. ábra:** A  $c(x,t)$  függvény jellegzetes pontjai az inflexiós pontokat érintő egyenlőszárú háromszög alapján

A továbbiakban vizsgáljuk meg azt, hogy mi történik, ha a diffúzió – geometriai korlátozások miatt - csak az egyik irányba mehet végbe. Képzeljük el a fenti esetet úgy, hogy az  $x=0$  helyen lévő oldatréteg csak jobb oldal irányába diffundálhat, mert a bal oldal zárt. Ebben az esetben a megoldás a (12.2.72)-es függvény kétszerese:

$$c_z^{(1)}(x,t) = 2 \cdot c_z(x,t) = 2c_M(t) \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) = \frac{c_o \delta_x}{(\pi Dt)^{1/2}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (12.2.76)$$

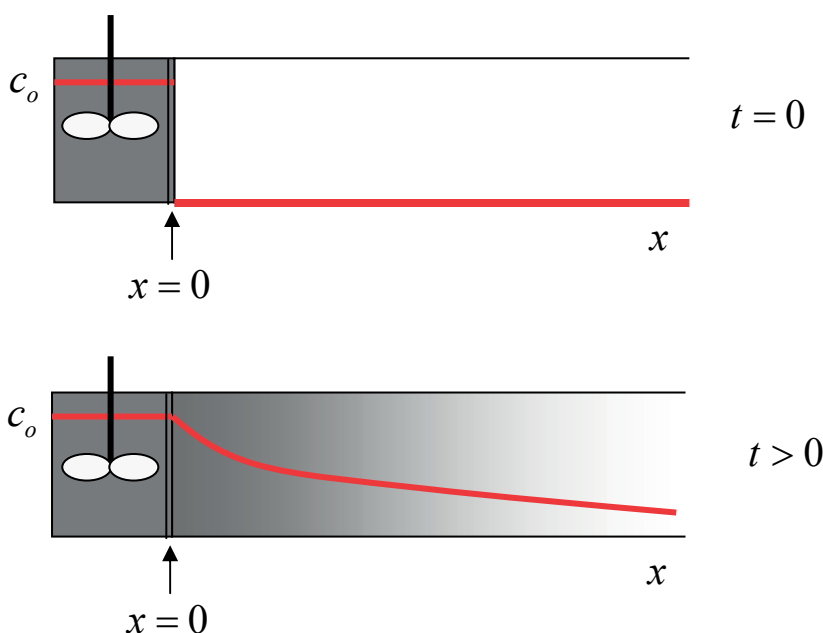
Ez az eredmény az alábbi módon látható be. A mindkét irányban nyitott cső esetén minden molekulának kétféle lehetősége van: vagy jobbra mozdul el, vagy pedig balra. Nagyszámú molekula esetén nyilván való, hogy a részecskék fele mozdul el balra, a másik fele meg jobbra. Ettől szimmetrikus a (12.2.73)-as koncentráció-eloszlás függvény. Ha a cső csak az egyik irányban nyitott, akkor azok a molekulák, amelyek a bal oldal irányában mozduktak volna el, most az ellenkező irányba diffundálnak. A kialakuló koncentráció-profilban tehát a molekulák száma megduplázódik. Ez a **határreflexió elve** (tükrözési elv), amely diffúziós folyamatokra is általánosítható.

Ha a diffundáló anyag mozgását valahol át nem eresztő fal gátolja, akkor a koncentráció eloszlást úgy kaphatjuk meg, hogy a korlátlan közegben számított eloszlást és a tükrözött eloszlást összegezzük. Az eredő eloszlás így az át nem eresztő falnál zérus meredekségű, ami Fick I-es törvénye alapján azt jelenti, hogy a felületre merőlegesen egyik irányban sincs anyagtranszport.

### 12.2.2.5 Egyirányú diffúzió végtelen hosszú térfélben

Az előző fejezetben olyan esetet vizsgáltunk, amelyben az összes diffundáló molekula a  $t = 0$  időpontban egy infinitezimális vastagságú rétegben volt, és a diffúziós anyag utánpótlást ez a vékony réteg biztosította úgy, hogy a folyamat során a réteg koncentrációja fokozatosan csökken.

A gyakorlatban többször találkozunk olyan helyzettel, amelyben a diffúzió nagyobb kiterjedésű állandó koncentrációjú oldatból indul meg. Ennek érdekében vizsgáljunk az olyan anyagáramot, ahol  $c_o$  állandó koncentrációjú oldatot az  $x = 0$  helyen vékony membrán választ el a végtelen hosszú csőben lévő oldószertől. Az oldott anyag a membránon keresztül diffundál a szintén végtelen hosszú csőben lévő folyadékba, ahogy azt a 11.2.17. ábra szemlélteti. Feltételezzük, hogy a membrán belsejében a diffúzió nagyon gyors az oldatbeli diffúzióhoz képest. Ebből következik, hogy az oldott anyag koncentrációja a membránban is  $c_o$ . Keressük a  $c_f(x, t)$  koncentráció eloszlást.



**12.2.17 ábra:** Koncentráció eloszlás végtelen csőben kezdeti és egy későbbi időpontban

A kísérleti elrendezésnek megfelelő kezdeti- és peremfeltételek:

$$c_f(x, t) = c_o \quad \text{ha } x \leq 0 \quad \text{és} \quad c_f(\infty, t) = 0 \quad (12.2.77)$$

Ha a diffúziós együttható nem függ a koncentrációtól, akkor a (12.2.12)-es differenciálegyenlet megoldása:

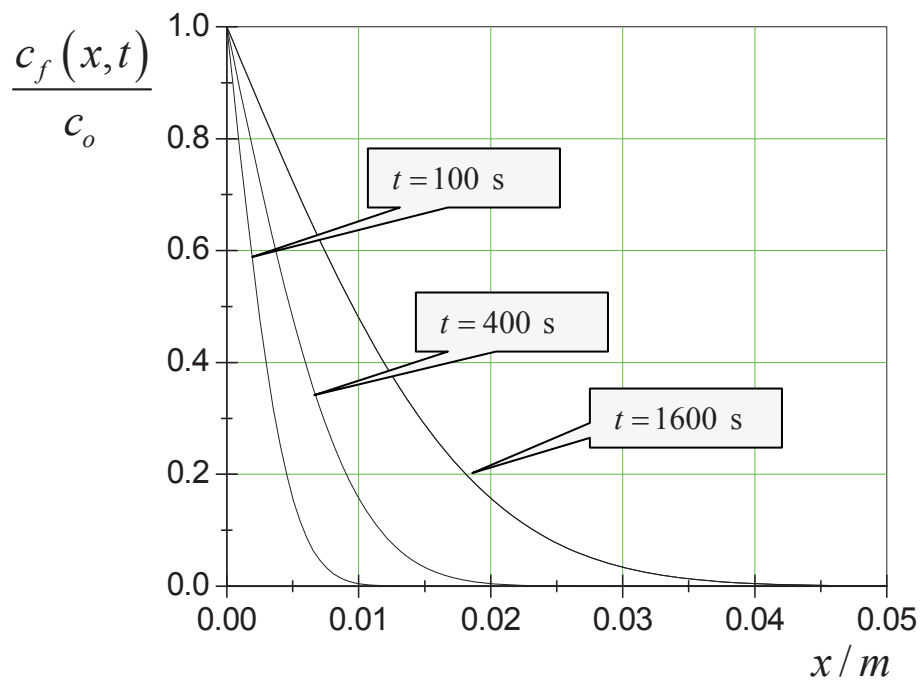
$$c_f(x, t) = c_o \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (12.2.78)$$

A fenti összefüggésben az  $\operatorname{erf}$  függvény jelentése:

$$\operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-s^2} ds \quad (12.2.79)$$

ahol  $s$  egy dimenziómentes paraméter.

Ez  $\operatorname{erf}$  függvény analitikusan nem adható meg, értéke – a trigonometrikus függvényekhez hasonlóan – a legtöbb matematikai kézikönyvben megtalálható.



**12.2.18. ábra:** A koncentráció a hely függvényében a (12.2.78)-as egyenlet alapján. A számításhoz és  $D = 10^{-8} \text{ m}^2 / \text{s}$  értéket használtunk.

A 12.2.18. ábra mutatja azt, hogy hogyan változik az oldott anyag koncentrációja a membrántól mért távolság függvényében különböző időpontokban.

Fick I-es törvénye alapján határozzuk meg az  $x=0$  helyhez tartozó diffúziós áramsűrűséget. Ehhez a  $c_f(x,t)$  függvény  $x$ -szerinti parciális deriváltjára van szükségünk.

Vegyük észre, hogy a (12.2.78)-as egyenlet jobb oldalán egy Gauss-görbe integrálja van. Ebből következik, hogy a  $c_f(x,t)$  függvény  $x$ -szerinti parciális deriváltja egy negatív Gauss-görbe, amelynek az  $x=0$  helyen vett  $c_M(t)$  csúcsmagasságának  $-1/\delta_x$  szorosa felel meg az  $x$ -szerinti parciális deriválnak.

$$\left. \frac{\partial c_f(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} = -\frac{c_M(t)}{\delta_x} \quad (12.2.80)$$

A (12.2.74)-es egyenlet alapján írhatjuk, hogy

$$\left. \frac{\partial c_f(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} = -\frac{c_o}{2(\pi D)^{1/2}} \cdot t^{-1/2} \quad (12.2.81)$$

Ezt behelyettesítve Fick I. egyenletébe kapjuk, hogy

$$j_{x=0} = -D \left. \frac{\partial c_f(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{c_o \cdot D^{1/2}}{2\pi^{1/2}} \cdot t^{-1/2} \quad (12.2.82)$$

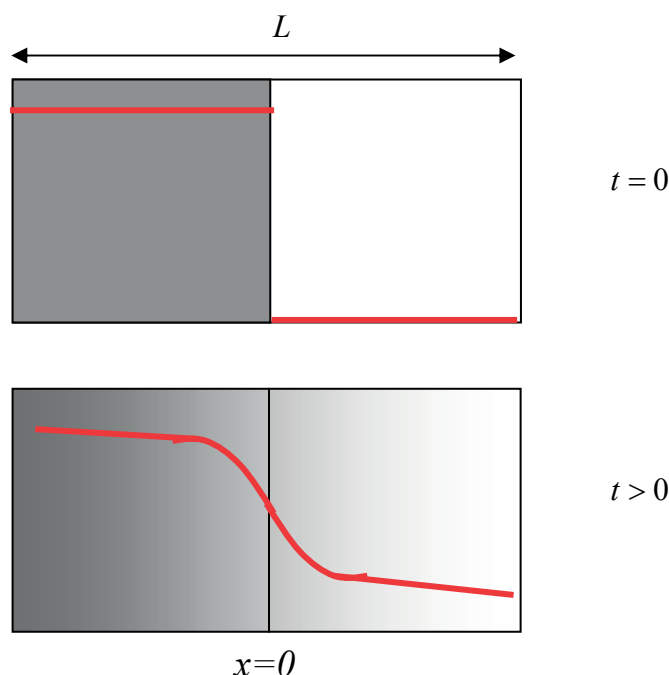
A folyamat kezdetétől a  $t$  időpontig a membrán egységnyi felületén átdiffundált  $n(t)$  anyagmennyiséget is meghatározhatjuk  $j_{x=0}$  ismeretében.

$$n(t) = \int_0^t j_{x=0} \cdot dt = \frac{c_o \cdot D^{1/2}}{\pi^{1/2}} \cdot t^{1/2} \quad (12.2.83)$$

A fenti egyenlet is mutatja a korlátlan diffúzió egyik jellegzetességét, hogy a  $t$  időpontig a membránon átdiffundált anyagmennyiség  $\sqrt{t}$ -vel arányos.

### 12.2.2.6 Egyirányú diffúzió véges rendszerben

Az előző fejezetben olyan esetet vizsgáltunk, amikor a diffúzió állandó koncentrációjú membránból történt a végtelen hosszúságú oldatfázisba. A továbbiakban olyan véges méretű rendszert vizsgálunk, amely az  $x = 0$  helyen elválasztott két egyenlő méretű térrészből áll. A  $t = 0$  időpontban csak az egyik térrész tartalmazza a diffundáló komponenst a  $c_0$  koncentrációjú oldatban, a másik térben csak oldószer van. A diffúzió megindulásával a  $c_0$  koncentrációjú oldatból mennek át molekulák a másik térrészbe, ahogy azt a 12.2.19. ábra is mutatja. Határozzuk meg a  $c_f(x, t)$  koncentráció eloszlást.



**12.2.19 ábra:** Koncentráció eloszlás véges rendszerben a kezdeti és egy későbbi időpontban

A kísérleti elrendezésnek megfelelő kezdeti feltételek:

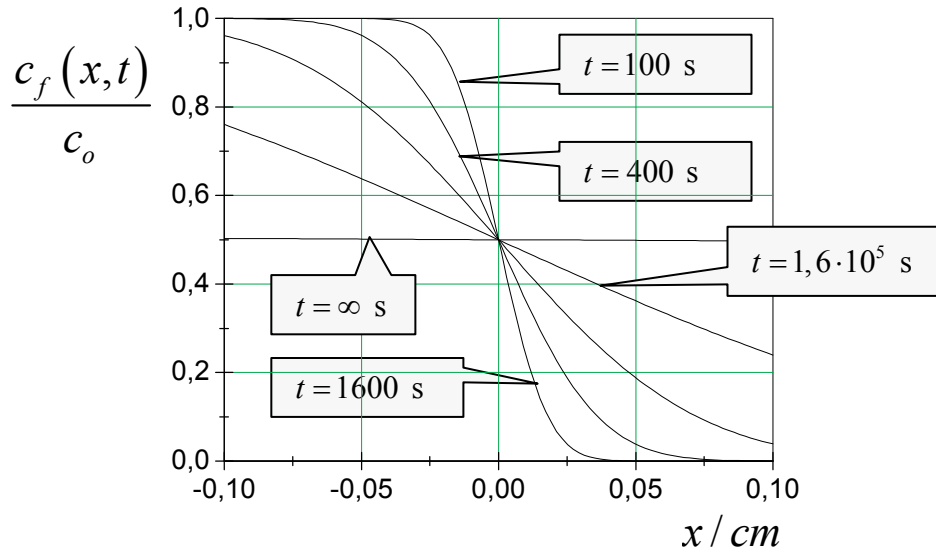
$$c_f(x, 0) = c_0 \quad \text{ha} \quad -L/2 \leq x \leq 0 \quad \text{és} \quad c_f(x, 0) = 0 \quad \text{ha} \quad 0 < x \leq L/2 \quad (12.2.84)$$

A  $c_f(x, t)$  koncentráció eloszlás meghatározását az előző fejezetben megadott módon végezzük el, azzal a különbséggel, hogy most a kezdeti feltételek mások. Ha a diffúziós együttható nem függ a koncentrációtól, akkor a megoldás:



$$c_f(x,t) = \frac{c_o}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) \right] \quad (12.2.85)$$

A 12.2.20. ábrán mutatjuk be a különböző időkhöz tartozó koncentráció eloszlást. Mivel az  $\operatorname{erf}(0) = 0$ , ebből következik, hogy az összes  $c_f(x,t)$  függvény azonos pontban, az  $x = 0$  és a  $c_f(0,t) = c_o/2$  pontban metszi egymást.



**12.2.20. ábra:** A koncentráció a hely függvényében különböző időpontokban. A (12.2.85)-ös egyenlet alapján. A számításhoz  $D = 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s}$  értéket használtunk.

Az ábrán az is látható, hogy hosszú idő után a koncentráció kiegyenlítődik és a kiindulási  $c_o$  érték fele lesz.

Határozzuk meg a diffúziós áramsűrűséget Fick I-es törvénye alapján. A (12.2.85)-ös függés  $x$ -szerinti deriváltja:

$$\frac{\partial c_f(x,t)}{\partial x} = -\frac{c_o}{2(4\pi Dt)^{1/2}} \exp \left[ -\frac{x^2}{4Dt} \right] \quad (12.2.86)$$

A komponensáram-sűrűség az  $x = 0$  helyen:

$$j_{x=0} = -D \frac{\partial c_f(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{c_o \cdot D^{1/2}}{4\pi^{1/2}} t^{-1/2} \quad (12.2.87)$$

### 12.2.2.7 Diffúzió nemideális elegyekben

Az előző fejezetekben feltételeztük, hogy a komponenstranszport a koncentráció-inhomogenitás következménye, azaz a diffúzió hajtóereje a koncentráció gradiense. Szigorúan véve ez nem igaz, mert az igazi hajtóerő nem a koncentráció-, hanem a kémiai potenciál gradiense. Találhatunk számos példát arra, hogy a rendszer termodinamikai egyensúlyban van (a kémiai potenciál eloszlása homogén) annak ellenére, hogy a koncentráció eloszlása nem az. Ilyen például az adszorpciós-, vagy a megoszlási egyensúly. Ezeknél az eseteknél a meglévő koncentrációkülönbség ellenére sem beszélhetünk diffúzióról.

A továbbiakban vegyük figyelembe a nemideális viselkedést. A nemideális viselkedést az aktivitás segítségével jellemezhetjük. A kémiai potenciál kapcsolata az aktivitással a (6.4.1)-es összefüggés szerint:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i \quad (12.2.88)$$

ahol az a aktivitás felbontható a  $\gamma_i$  aktivitási koefficiense és a  $c_i$  koncentráció szorzatára

$$a_i = \gamma_i c_i \quad (12.2.89)$$

Valamennyi eltérést az ideális viselkedéstől egyetlen tényezőbe, az aktivitási koefficiensbe foglaljuk össze.

Az ideális esetre vonatkozó Fick I. törvény (12.2.2) alapján:

$$j_n = -D_o \text{ grad } c_i \quad (12.2.90)$$

ahol  $D_o$  az ideális elegy diffúziós együtthatóját jelöli és  $c$  diffundáló komponens koncentrációja.

Általánosítsuk a diffúziós áramsűrűségekre vonatkozó kifejezést úgy, hogy benne az igazi hajtóerő - a kémiai potenciál gradiense - szerepeljen, valamint ideális esetben adja vissza Fick I. törvényét. Ennek a törekvésnek megfelel a következő választás:

$$j_n = -\frac{c_i}{RT} D_o \nabla \mu_i \quad (12.2.91)$$

Ahol  $\nabla \mu_i$  a diffundáló komponens kémiai potenciáljának gradiense. Megadhatjuk a kémiai potenciál- és a koncentráció-gradiens közötti összefüggést:

$$\nabla \mu_i = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \right) \nabla c_i \quad (12.2.92)$$

Ideális esetben  $\mu_i = \mu_i^o + RT \ln c_i$  ezért

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \right) = \frac{RT}{c_i} \quad (12.2.93)$$

Vegyük észre, hogy a (12.2.91)-es összefüggés ideális esetben visszaadja a Fick I-es törvényét. Általánosságban írhatjuk, hogy

$$j_n = -\frac{c_i}{RT} D_o \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \right) \nabla c_i = -D(c_i) \nabla c_i \quad (12.2.94)$$

ahol a gradiens előtt álló  $D(c)$  diffúziós együttható már függ a koncentrációtól.

$$D(c_i) = D_o \frac{c_i}{RT} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \right) \quad (12.2.95)$$

Reális rendszer esetén figyelembe kell venni a  $\gamma_i$  aktivitási koefficiens  $c_i$  koncentrációtól való függését. Mivel  $\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i$  és  $a_i = \gamma_i \cdot c_i$ , ezért (12.2.93) helyett írhatjuk, hogy

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \right) = \frac{RT}{c_i} + RT \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial c_i} \quad (12.2.96)$$

Ezt behelyettesítve a (12.2.95)-ös egyenletbe, megkapjuk a diffúziós együttható koncentrációtól való függését.

$$D(c_i) = D_o \left[ 1 + c_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial c_i} \right] = D_o \left[ 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i} \right] \quad (12.2.97)$$

A diffúziós együttható koncentrációtól való függését nemcsak a nemideális viselkedés mértékét jellemző  $\partial \ln \gamma_i / \partial \ln c_i$  derivált értéke határozza meg, hanem a közeg viszkozitásának a változása is. A koncentrációváltozással ugyanis együtt jár a viszkozitás megváltozása, ami  $D_o$  értékén keresztül érezteti hatását.

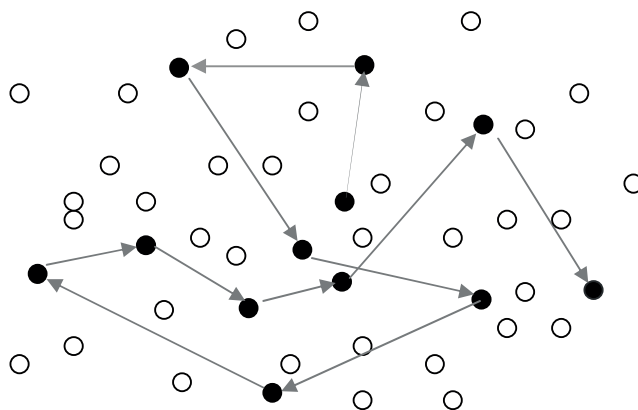
A kísérleti tapasztalatok szerint a diffúziós együttható a diffundáló komponens koncentrációjának növelésével általában csökken. Például 50 mol% acetone (1) – víz (2) elegyben a  $\partial \ln \gamma_1 / \partial \ln x_1$  derivált értéke -0,69 ( $x_1$  az acetone móltörtje). A tiszta acetone diffúziós együtthatója  $1,26 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$ , a tiszta vízé  $4,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$ , az elegy pedig  $0,75 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$ .

### 12.2.3 A diffúzió mikroszkopikus elmélete

Az eddigiek során a  $D$  diffúziós együtthatót a Fick törvényekben megjelenő arányossági tényezőnek tekintettük. A fenomenológiai tárgyalásánál nem foglalkoztunk azzal a kérdéssel, hogy a molekulák koncentráció-eloszlásának megváltozása milyen kölcsönhatások következménye, és azt sem tárgyaltuk, hogy a diffúziós együttható értéke hogyan függ a diffundáló molekula és a közeg tulajdonságaitól.

A továbbiakban a mikroszkopikus leírás szintjén vizsgáljuk a diffúziót kiváltó okokat. Ez azt jelenti, hogy kiszemelünk egy részecskét, majd a rá ható erők következményét tanulmányozzuk. Ebből próbálunk következtetéseket levonni a makroszkopikus anyagtranszport törvényszerűségeire.

Egy halmazban - legyen az gáz, folyadék vagy szilárd test - a molekulák mindig ki vannak téve a környezetben lévő többi molekula hatásainak. Ez többnyire a szomszédos részecskékkel történő szakadatlan és rendszertelen ütközésekben és kölcsönhatásokban nyilvánul meg. Ezeknek következtében a vizsgált molekulák helyzete folyamatosan változik. A 12.2.21. ábra szemlélteti egy molekula mozgását gázfázisban.



**12.2.21 ábra:** Egy molekula mozgási pályájának számítógépes szimulációja

Az ábrán látszik, hogy a molekula pályája látszólag szabálytalan, egymást követő hosszabb-rövidebb szakaszokból áll. Két egymást követő ütközés között a molekulák egyenes vonalú pályán haladnak. A rendszertelen ütközések következtében azonban ez a pálya megtörik és a megtett út egymástól független hosszúságú és irányú szakaszok összességéből áll. Célszerű bevezetni két mennyiséget. A  $\delta_k$  **közepes szabad úthosszt**, ami az egymást követő ütközések között megtett átlagos távolságot jelöli és a  $\tau$  **ugrási időt**, ami két egymást követő ütközés között eltelt idő átlaga. E két mennyiség kapcsolatba hozható a molekula egyenes vonalú mozgásának átlagos sebességével<sup>1</sup>. Például  $x$  irányú elmozdulásnál

<sup>1</sup>  $\langle \rangle$  jellel átlagolást jelölünk. Diszkrét eloszlásnál  $\langle f \rangle = \sum_i f(x_i)P(x_i)$ , folytonos eloszlásnál pedig

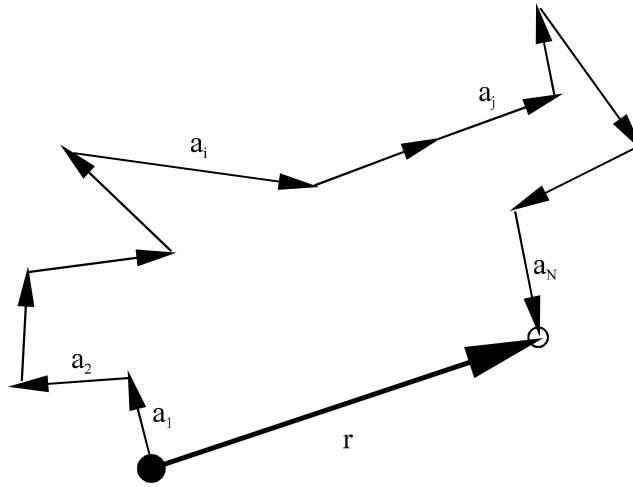
$\langle f \rangle = \int f(x)P(x)dx$ , ahol  $P(x)$  az esemény valószínűsége.

$$\langle v_x^2 \rangle^{1/2} = \frac{\delta_x}{\tau} \quad (12.2.98)$$

ahol  $\delta_x$  közepes szabad úthossz  $x$  irányú komponense.

A  $\langle v_x^2 \rangle^{1/2}$  sebesség a (12.2.1)-es összefüggés szerint csak a hőmérséklettől és a molekula tömegétől függ, a rendszerben lévő molekulák száma, vagy sűrűsége ezt a sebességet nem befolyásolja. A  $\delta_x/\tau$  arány állandósága mellett külön-külön is változhat  $\delta_x$  és  $\tau$  értéke. Gázoknál mindkét mennyiség jóval nagyobb, mint folyadékoknál és szilárd anyagoknál.

A diffúzió molekuláris szintű értelmezéshez szükség van annak a kérdésnek a megválaszolására, hogy egy kiszemelt részecske  $t$  idő alatt milyen mértékben mozdul el a környezetéből származó kaotikus ütközések hatására, azaz a részecskék mozgásának pályája hogyan tevődik össze az ütközés közötti szakaszokból.



**12.2.22. ábra:** Az elmozdulás-vektor

Tételezzük fel, hogy egy kiszemelt molekula pályáját úgy jellemezzük, hogy minden egyes ütközésénél meghatározzuk a helyzetét. Az egymást követő "ütközési" helyeket egy  $a_i$  jelű vektorokkal kötjük össze, ahogy azt a 12.2.22. ábra mutatja. Az egyes ütközések közti időt jelöljük  $\tau_i$ -vel, és  $t$  idő alatt  $N$  számú ütközés történik.

$$t = \sum_{i=1}^N \tau_i \quad (12.2.99)$$

A  $t$  időponthoz tartozó  $\mathbf{r}$  elmozdulás vektor  $N$  számú részmozduláshoz (részecske ugrásokhoz) tartozó a vektorok összegeként írható fel.

$$\mathbf{r} = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \dots + \mathbf{a}_N = \sum_{i=1}^N \mathbf{a}_i \quad (12.2.100)$$

Mivel az elmozdulás véletlenszerűen ható erők következménye, ezért a  $\tau$  időtartam alatt vizsgált elmozdulásnak, sem a nagysága, sem pedig az iránya nem lesz azonos. Ebből következik, hogy az elmozdulásokat vagy eloszlásfüggvénnyel, vagy átlagos mennyiségekkel tudjuk jellemezni. Az egyes  $\mathbf{a}_i$  vektorból képzett átlagos távolság adja meg a  $\delta_k$  **közepes szabad úthosszt**.

$$\delta_k = \left( \frac{1}{N} \sum_i \mathbf{a}_i^2 \right)^{1/2} = \langle \mathbf{a}_i^2 \rangle^{1/2} \quad (12.2.101)$$

Az egyes  $\tau_i$  időkből képezett átlag megadja meg a  $\tau$  átlagos ugrási időt.

$$\tau = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \tau_i \quad (12.2.102)$$

A fentiekből következik, hogy az ütközések közötti elmozdulások  $N$  számát az alábbi módon is megadhatjuk:

$$N = \frac{t}{\tau} \quad (12.2.103)$$

### 12.2.3.1 Bolyongás három dimenzióban: a Brown mozgás

Ebben a fejezetben azt vizsgáljuk, hogy milyen kapcsolat van a szabálytalan mozgást végző, ún. **bolyongó molekula** által megtett út és az eltelt idő között. Az időt most már  $\tau$  egységekben mérjük, ezért az  $\mathbf{r}(t)$  helyett az  $\mathbf{r}(N)$  vektor-függvény tulajdonságaira vagyunk kíváncsiak. Mivel a molekulák mozgása véletlenszerű, ezért a különböző időben megfigyelt mozgásokra kapott  $\mathbf{r}(N)$  vektor nagysága és iránya is különbözni fog. Próbáljuk meg az átlagolást. Tételizzük fel, hogy  $n$  számú megfigyelést végzünk. Ez történhet úgy, hogy egymás után, különböző időben  $n$  számú kísérlettel határozzuk meg egy kiszemelt molekulához tartozó elmozdulás-vektort. Ekkor idő-átlagról beszélünk. Más lehetőségünk is van. Azonos időtartam alatt  $n$  számú részecske elmozdulását is lemérhetjük. Ezekből a mérési adatokból képezett átlagot sokaság-átlagnak nevezzük. A kétfajta átlagolási mód ugyanazt az eredményt adja.

A véletlenszerű mozgás során minden irány azonos valószínűségű, ebből következik, hogy az elmozdulás vektorok átlaga - az ellentétes irányok egymást kioltó hatása miatt - zérus:

$$\langle \mathbf{r}(N) \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i(N) = 0 \quad (12.2.104)$$

Ebből persze nem vonható le az a következtetés, hogy a részecskék nem mozognak el, mert az ellentétes irányú elmozduláshoz tartozó ellentétes előjelű vektorok kioltják egymást. Az irányokból (előjelekből) adódó kioltás elkerülése végett célszerű az elmozdulás vektorok négyzetét (önmagukkal vett skalár szorzatát) átlagolni. A makroszkopikus elmozdulást e négyzetátlag gyöke,  $\langle \mathbf{r}^2 \rangle^{1/2}$  jellemzi majd.

$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i > 0 \quad (12.2.105)$$

A fenti összefüggés alapján az elmozdulás vektorok négyzetét az alábbi formában is megadhatjuk:

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{r} = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \dots + \mathbf{a}_N)(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3 \dots + \mathbf{a}_N) = \sum_i^N \mathbf{a}_i \cdot \sum_j^N \mathbf{a}_j \quad (12.2.106)$$

A szorzás elvégzéséhez válasszuk külön az azonos és a különböző indexű tagokat:

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{r} = \mathbf{a}_1 \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_2 + \dots + \mathbf{a}_N \mathbf{a}_N + 2 \sum_{i < j}^N \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j = \sum_i^N \mathbf{a}_i^2 + 2 \sum_{i < j}^N \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j \quad (12.2.107)$$

Az azonos indexű tagok  $N$ -szer fordulnak elő. Ezek átlaga (12.2.101) szerint a  $\delta_k$  közepes szabad úthosszt adja meg. Ebből következik, hogy a (12.2.107)-es egyenletet az alábbi formában is írhatjuk:

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{r} = N \cdot \delta_k^2 + 2 \sum_{i < j}^N \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j \quad (12.2.108)$$

Határozzuk meg a jobb oldalon álló második tag értékét. Vektorok skalár szorzatát az alábbi kifejezés adja meg:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j = |\mathbf{a}_i| |\mathbf{a}_j| \cos \Theta_{ij} \quad (12.2.109)$$

ahol  $|\mathbf{a}|$  az abszolút értéket,  $\Theta_{ij}$  pedig a két vektor által bezárt szöget jelöli. A (12.2.108)-as egyenletben  $N$  számú különböző irányú vektor szorzata van.

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{r} = N \delta_k^2 + 2 \sum_{i < j}^N |\mathbf{a}_i| |\mathbf{a}_j| \cos \Theta_{ij} \quad (12.2.110)$$

A következő lépés az elmozdulás-vektorok négyzetének az átlagolása, ami a fenti kifejezésben a  $\cos \Theta_{ij}$  átlagolását jelenti.

$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle = N \delta_k^2 + 2 \sum_{i < j} |\mathbf{a}_i| |\mathbf{a}_j| \langle \cos \Theta_{ij} \rangle \quad (12.2.111)$$

Mivel az  $\mathbf{a}_i$  -vektorok egymástól függetlenül minden irányt azonos valószínűséggel vehetnek fel, ezért a -1 -től +1 -ig terjedő  $\cos \Theta_{ij}$  -k átlaga zérus:

$$\langle \cos \Theta_{ij} \rangle = 0 \quad (12.2.112)$$

A (12.2.103)-as összefüggést felhasználva azt kapjuk, hogy az elmozdulás négyzetes átlaga az idő lineáris függvénye.

$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle = N \delta_k^2 = \frac{\delta_k^2}{\tau} \cdot t \quad (12.2.113)$$

A fenti kifejezés csak az elmozdulások négyzetének átlagát adja meg. Másfajta leírást tesz lehetővé, ha megadjuk a legkülönbözőbb nagyságú  $\mathbf{r}$  elmozdulások gyakoriságát, a valószínűségi eloszlásfüggvény sűrűségét.

A 2.2.1. fejezetben a hajlékonyláncú makromolekulák entrópiája kapcsán már tárgyaltuk a bolyongási probléma statisztikus leírását. A különbség most csak annyi, hogy ott a lépések számát  $N_s$  -el, az elemi elmozdulások négyzetátlagát pedig  $a_s^2$  -el jelöltük. Ezeket ebben a fejezetben  $N$  -el és  $\delta_k^2$  -val jelöljük. Az ott leírtak alapján megadhatjuk annak a  $P(N, \mathbf{r})$  valószínűségét, hogy  $N$  lépés, azaz  $t = N\tau$  idő után, milyen valószínűséggel kerül a diffundáló molekula az  $\mathbf{r}$  hely környezetébe. Az eloszlás sűrűségfüggvénye a Gauss-féle haranggörbével írható le:

$$P(N, \mathbf{r}) = \frac{3}{(2\pi \langle \mathbf{r}^2 \rangle)^{1/2}} \exp \left[ -\frac{3\mathbf{r}^2}{2\langle \mathbf{r}^2 \rangle} \right] \quad (12.2.114)$$

ahol

$$\mathbf{r}^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad \langle \mathbf{r}^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle \quad (12.2.115)$$



A fentiekhez hasonló módon fejezhetjük ki a közepes szabad úthosszt az  $x$ ,  $y$  és  $z$  irányú komponenseivel:

$$\delta_k^2 = \delta_x^2 + \delta_y^2 + \delta_z^2 \quad (12.2.116)$$

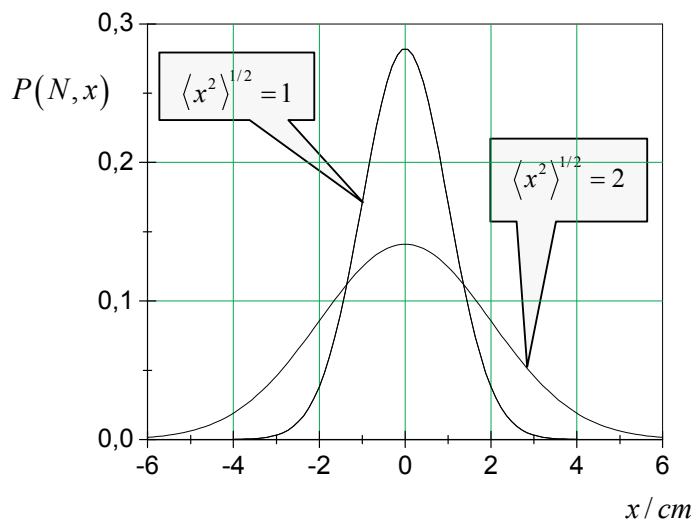
Egyirányú bolyongás esetén a  $P(N, x)$  valószínűségi sűrűségfüggvény alakja:

$$P(x) = \frac{1}{(2\pi\langle x^2 \rangle)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\langle x^2 \rangle}\right) \quad (12.2.117)$$

ahol  $\langle x^2 \rangle = N\delta_x^2$ , az  $x$  irányú elmozdulás négyzetes átlaga.

A fenti valószínűségi sűrűségfüggvény integrálásával meghatározhatjuk azt, hogy milyen valószínűséggel találjuk a molekulát  $N$  számú lépés után egy adott távolságtartományban. Pl. ha  $x$ -től  $x + \Delta x$ -ig integráljuk, akkor azt adja meg, hogy  $N$  lépés után a molekula elmozdulása  $x$  és  $x + \Delta x$  közé esik.

A 12.2.23. ábra mutatja a (12.2.117)-es valószínűségi sűrűségfüggvényt.



**12.2.23. ábra:**  $P(N, x)$  valószínűségi sűrűségfüggvény  $\langle x^2 \rangle = 1 \text{ cm}^2$  és  $\langle x^2 \rangle = 4 \text{ cm}^2$  esetben

A haranggörbe alatti terület adja meg annak a valószínűségét, hogy a molekulák hányad része található meg adott távolságon belül. Ha megvizsgáljuk azt, hogy mekkora terület (mekkora részecske szám) tartozik az  $\langle x^2 \rangle^{1/2}$  átlagos elmozduláshoz, akkor arra az eredményre jutunk, hogy 68 % az összes területnek jut az átlagos elmozduláshoz. Ez azt jelenti, hogy a molekulák 68 % -a az átlagos vagy annál kisebb távolságokra, míg 32 %-a molekuláknak ennél a távolságnál messzebbre kerülhet. Ha arra vagyunk kíváncsiak, hogy a molekulák hányad része tesz meg legalább  $2\langle x^2 \rangle^{1/2}$  nagyságú utat, ez az arány már csak 4,5 %. A molekulák az átlagos távolság háromszorosánál messzebb már csak 0,26 %-os gyakorisággal találhatók.

### 12.2.3.2 A statisztikus és fenomenologikus leírás összevetése

A fenomenologikus és mikroszkopikus leírás összevetése érdekében a továbbiakban csak az  $x$ -irányú diffúziót vizsgáljuk. A (12.2.113)-as, (12.2.115)-ös és (12.2.116)-os összefüggések segítségével kifejezhetjük az  $x$ -irányú elmozdulások négyzetátlagának függését az időtől:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\delta_x^2}{\tau} \cdot t \quad (12.2.118)$$

A (12.2.117)-es sűrűségfüggvény megadja annak a valószínűségét, hogy  $N$  lépés, azaz  $t = N\tau$  idő után a diffundáló molekulát éppen az  $x$  hely környezetében találjuk.

Ha a diffundáló molekulák teljes száma  $N_o$ , akkor az adott  $x$  és  $x+dx$  közötti  $\delta_x$  vastagságú térrészben lévő molekulák száma:  $N_o \cdot P(N, x)$ , és a diffundáló komponens lokális koncentrációja:  $N_o \cdot P(N, x) \cdot \delta_x / N_{Av} V = n_o \cdot \delta_x \cdot P(N, x) / V = c_o \cdot \delta_x \cdot P(N, x)$

$$c(x, t) = \frac{N_o \cdot P(N, x) \cdot \delta_x}{N_{Av} \cdot V} = \frac{c_o \cdot \delta_x}{\sqrt{2\pi \langle x^2 \rangle}} \exp \left[ -\frac{x^2}{2 \langle x^2 \rangle} \right] \quad (12.2.119)$$

ahol  $n_o = N_o / A_{Av}$  és  $c_o = n_o / V$ .

Vessük össze Fick II. törvényéből származtatott (12.2.72)-es koncentráció eloszlást a molekuláris elmélet (12.2.119)-es eredményével. Az alábbi egyenlet bal oldalára írjuk a koncentráció eloszlás függvényét, jobb oldalára meg a „bolyongással” kapott eredményt.

$$\frac{c_o \delta_x}{(4\pi Dt)^{1/2}} \cdot \exp \left( -\frac{x^2}{4Dt} \right) = \frac{c_o \cdot \delta_x}{\sqrt{2\pi \langle x^2 \rangle}} \exp \left[ -\frac{x^2}{2 \langle x^2 \rangle} \right] \quad (12.2.120)$$

A fenti egyenletek összehasonlításból rögtön következik, az  $x$  irányú elmozdulások négyzetes átlagának függése az időtől, valamint a diffúziós együtthatótól:

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \quad (12.2.121)$$

Ha ezt összevetjük a (12.2.118)-as egyenlettel, akkor megkapjuk a diffúziós együttható és a közepes szabad úthossz kapcsolatát.

$$D = \frac{\delta_x^2}{2\tau} \quad (12.2.122)$$

Ezt az egyenletet **Einstein-Smoluchowski** egyenletnek nevezik, amely kapcsolatot teremt a részecskék mozgásának mikroszkopikus jellemzői (ugrási idő és közepes szabad úthossz), valamint a diffúziós együttható között. Gázfázisú diffúziónál a közepes szabad úthossz jóval nagyobb, mint folyadékoknál, ebből következik, hogy a diffúziós együttható is jelentősen nagyobb.

Gázokban a közepes szabad úthossz a molekulaméret sokszorosa. Kis molekulák levegőbeli diffúziós együtthatója,  $D \approx 10^{-5} \cdot m^2 s^{-1}$  nagyságrendjébe esik. Ez azt jelenti, hogy ahhoz, hogy néhány parfümmolekula tisztán diffúzióval a kémiai előadóterem egyik végéből a másikba jusson, néhány hónapot kellene várni.

Folyadékokban a diffúziós folyamatok a gyakori ütközések (rövidebb közepes szabad úthossz) miatt sokkal lassúbbak, mint gázokban. Szobahőmérsékleten, vizes közegben a kis molekulák diffúziós együtthatója  $D \approx 10^{-9} \cdot m^2 s^{-1}$  nagyságrendjébe esik. Ez azt jelenti, hogy 1 cm úthossz megtételéhez  $t = \langle x^2 \rangle / 2D = 5 \cdot 10^4$  másodperc, azaz megközelítőleg 14 óra szükséges. Folyadékfázisban a  $\tau$  ugrási idő a  $\sim 10^{-10}$  s nagyságrendjébe esik, a közepes szabad úthossz pedig a molekuláris méret maximum néhányszorosa. Szilárd fázisú diffúziót nagymértékben lassítja az, hogy a kristályrácsban lévő részecskék helyzete rögzített. A diffúziós együttható értéke általában három nagyságrenddel kisebb, mint folyadékok esetében. A diffúziós együttható értéke nagymértékben függ a hőmérséklettől, a molekula méretétől és a közeg viszkozitásától. E függést vizsgáljuk a következő fejezetben.

A 12.2.1 táblázatban foglaljuk össze néhány anyag diffúziós együtthatóját. Megjegyezzük, hogy a (12.2.115) - (12.2.118)-as egyenletekből következik, hogy az elmozdulás négyzetes átlaga két dimenzióban:

$$\langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle = \frac{\delta_x^2}{\tau} t + \frac{\delta_y^2}{\tau} t = 2 \frac{\delta_x^2}{\tau} t = 4Dt \quad (12.2.123)$$

Három dimenziós bolyongás esetén pedig:

$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle = 3 \frac{\delta_x^2}{\tau} t = 6Dt \quad (12.2.124)$$

**12.2.1 táblázat:** Néhány anyag diffúziós együtthatója 20 °C-on.

Diffundáló anyag	Közeg	$D [m^2 / s]$
I <sub>2</sub>	hexán(L)	$4,05 \cdot 10^{-9}$
I <sub>2</sub>	benzol(L)	$2,13 \cdot 10^{-9}$
H <sub>2</sub> O (L)	H <sub>2</sub> O (L)	$2,25 \cdot 10^{-9}$
H <sub>2</sub> O (V)	H <sub>2</sub> O (V)	$2,80 \cdot 10^{-5}$
NH <sub>3</sub> (L)	H <sub>2</sub> O (L)	$1,49 \cdot 10^{-9}$
NH <sub>3</sub> (V)	H <sub>2</sub> O (V)	$1,98 \cdot 10^{-5}$
H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O (L)	$9,3 \cdot 10^{-9}$
OH <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O (L)	$5,3 \cdot 10^{-9}$
H <sub>2</sub> (V)	vas(S)	$1,1 \cdot 10^{-13}$
Al(S)	Cu(S)	$1,3 \cdot 10^{-34}$

### 12.2.3.3 A diffúzió és a molekuláris súrlódás kapcsolata

Folyadékokban és gázokban a molekulák gyakran ütköznek egymással. Az ütközések következménye az, hogy a diffúzió sebessége jóval kisebb, mint a molekulák egyenes vonalú egyenletes mozgásának  $\langle v^2 \rangle^{1/2}$  sebessége. Más szavakkal ez azt jelenti, hogy a molekulák sebességét a környezetben jelen lévő többi molekula jelentősen fékezi. Ezt a gátló hatást, amit molekuláris súrlódásnak nevezünk, a Brown-mozgáshoz hasonlóan tárgyalhatjuk. Vizsgáljunk az  $x_o$  pontból induló, az  $x$ -tengely irányába történő olyan mozgást, amelyben egy  $m$  tömegű molekulára állandó  $x$  irányú  $\mathbf{f}_x$  erő hat. Ha ez a molekula nem találkozik más molekulákkal, akkor Newton II. törvénye szerint egyenes vonalú gyorsuló mozgást végez az erő irányában.

$$\mathbf{f}_x = ma = m \frac{dv_x}{dt} = m \frac{d^2x}{dt^2} \quad (12.2.125)$$

ahol  $a$  jelöli a gyorsulást, ami kifejezhető a sebesség megváltozásával:

$$a = \frac{dv_x}{dt} = \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{f_x}{m} \quad (12.2.126)$$

A fenti differenciálegyenlet megoldása majd az elmozdulásra:

$$x(t) = x_o + \frac{f_x}{2m} \cdot t^2 \quad (12.2.127)$$

Ezek az összefüggések szigorúan véve, csak az ütközések közötti  $\Delta t = \tau$  idejű tartományban érvényesek. Tegyük fel, hogy  $\Delta t$  idő alatt az elmozdulás  $\Delta x = x - x_o$ . Ennek megfelelően átírhatjuk a fenti összefüggést:

$$\Delta x = \Delta x_o + \frac{f_x}{2m} \cdot (\Delta t)^2 \quad (12.2.128)$$

Ebben az egyenletben  $\Delta x_o$  mennyiség a molekula  $f_x$  erőtől független elmozdulását jelenti  $\Delta t$  idő alatt. Most vegyük figyelembe a számtalan részecskének sok-sok ütközését. Ekkor képeznünk kell az elmozdulások átlagát.

Ha külső erő nem hat, akkor a részecske mindkét irányban egyenlő valószínűséggel mozdulhat el, így  $\Delta x_o$  átlaga zérus:  $\langle \Delta x_o \rangle = 0$ . Ebből következik, hogy

$$\langle \Delta x \rangle = \frac{f_x}{2m} \cdot (\Delta t)^2 \quad (12.2.129)$$

Fejezzük ki ebből az összefüggésből a molekula két ütközés közötti  $v_{drift}$  átlagsebességét<sup>1</sup>:

---

<sup>1</sup> A drift sebesség valamilyen külső erőter hatására kialakuló mozgás sebessége.

$$v_{drift} = \frac{\langle \Delta x \rangle}{\Delta t} = \frac{\Delta t}{2m} \cdot f_x \quad (12.2.130)$$

Vegyük észre, hogy a többi molekula mozgást lassító hatása miatt, megváltozott a mozgástörvény. A molekula egyenletes sebességgel mozog. Irjuk át a (12.2.130)-as egyenletet:

$$v_{drift} = \frac{f_x}{\xi} \quad (12.2.131)$$

ahol  $\xi$  jelöli a **súrlódási együtthatót**.

$$\xi = \frac{2m}{\Delta t} = \frac{2m}{\tau} \quad (12.2.132)$$

Következőekben vizsgáljuk meg a súrlódási együttható és a diffúziós együttható kapcsolatát. Ehhez a (12.2.1)-es, a (12.2.98)-as, a (12.2.122)-es és a (12.2.132)-es összefüggések ismerete szükséges.

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} \quad \langle v_x^2 \rangle = \frac{\delta_x^2}{\tau^2} \quad D = \frac{\delta_x^2}{2\tau} \quad \xi = \frac{2m}{\tau} \quad (12.2.133)$$

E három összefüggésből következik a diffúziós együttható és a súrlódási együttható kapcsolata, amelyet **Einstein-Smoluchowski** egyenletnek neveznek a szakirodalomban.

$$D = \frac{k_B T}{\xi} \quad (12.2.134)$$

A diffúziós együttható fordítottan arányos a súrlódási együtthatóval, de nem egyenesen arányos a hőmérséklettel, mivel a súrlódási együttható maga is függ a hőmérséklettől. A  $\xi$  súrlódási együtthatót a diffundáló molekula méretén és alakján kívül a közeg  $\eta$  viszkozitása<sup>2</sup> határozza meg.  $\xi$  értékét különböző alakú részecskékre a 12.2.25. ábra mutatja. Az ábrából kiolvasható, hogy a súrlódási együttható értéke  $a_r$  sugarú tömör gömb alakú molekulákra vagy részecskékre:  $\xi = 6\pi\eta a_r$ .

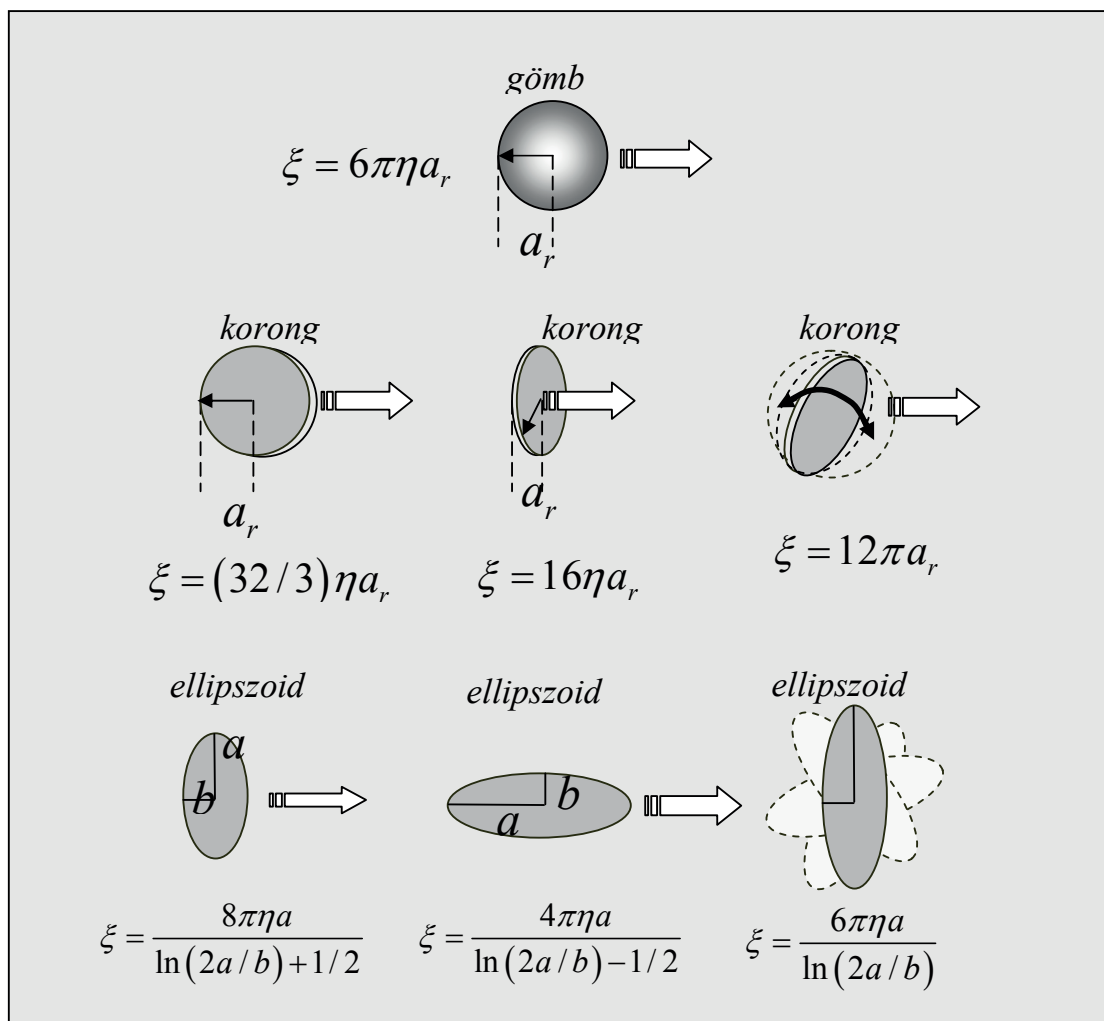
$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a_r} \quad (12.2.135)$$

Fontos megállapítása a fenti **Stokes**-ról és **Einstein**-ről elnevezett összefüggésnek, hogy a diffúziós együttható nem a tömegtől, hanem a molekula méretétől függ. Az is kiolvasható a fenti egyenletből, hogy adott hőmérsékleten a viszkozitás és a diffúziós együttható szorzata csak a diffundáló anyag méretétől és a hőmérséklettől függ:

---

<sup>2</sup> A viszkozitásról a 12.4.3. fejezetben lesz bővebben szó

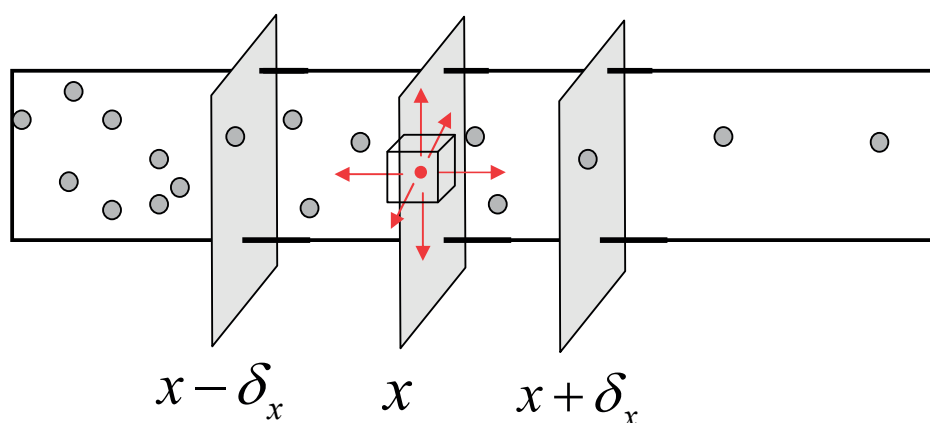
$$D \cdot \eta = \frac{k_B T}{6\pi a_r} \quad (12.2.136)$$



**12.2.24. ábra:** A súrlódási együttható függése a részecske alakjától és a mozgás irányától. Az ábrán a nyilak a mozgás irányát jelölik.

### 12.2.3.4 Az öndiffúziós együttható kis és közepes nyomású gázokban

Vizsgáljuk egy képzeletbeli hengerben lévő azonos minőségű gázmolekulák transzportját. A molekulák koncentrációja (sűrűsége) csak az  $x$  irányban változzon, az erre merőleges  $z$  és  $y$  irányokban legyen állandó. Vizsgáljuk meg a molekulatranszportot három, az  $x$  tengelyre merőleges síklap között. Ezek egymástól mért távolsága legyen olyan kicsi, hogy köztük a molekulák csak ütközés nélküli, egyenes vonalú mozgást végezzenek. Ennek a választásnak megfelel, ha a két szélső síklapot úgy helyezzük el a középső mellett, hogy az attól mért távolság feleljen meg a közepes szabad úthossz  $x$  irányú komponensének,  $\delta_x$ -nek, ahogy azt a 12.2.25. ábra mutatja. Megjegyezzük, hogy ebben a méret tartományban - az egyenes vonalú mozgás miatt - nem alkalmazhatjuk a bolyongási elméletet.



**12.2.25. ábra:** Molekula transzport kisnyomású gázokban. Az ábrán a nyilak a molekulák lehetséges elmozdulásait jelölik.

Jelöljük a lokális koncentrációkat<sup>1</sup> az  $x - \delta_x$ , az  $x$  és  $x + \delta_x$  helyeken  $c(x - \delta_x)$ -el,  $c(x)$ -el, valamint  $c(x + \delta_x)$ -el. Ha a lokális koncentráció az  $x$  irányban változik,  $c(x - \delta_x) > c(x) > c(x + \delta_x)$ , akkor anyagtranszport indul meg a nagyobb koncentrációjú helyekről a kisebb koncentrációjú helyekre. Mivel minden egyes molekula egyenlő valószínűséggel mozdulhat el a tér hat lehetséges irányába ( $-x$ ,  $-y$ ,  $-z$ ,  $+x$ ,  $+y$ ,  $+z$ ), ezért mindegyik irányhoz átlagosan  $c(x)/6$  számú molekula elmozdulás várható. Mivel a koncentráció csak az  $x$  irányban változik, ezért a továbbiakban csak az  $x$  tengely menti áramsűrűségekkel foglalkozunk. Ezeknek két fajtája lehetséges, a pozitív irányú  $j_+(x)$ , és a negatív irányba mutató  $j_-(x)$ . Ha a molekulák  $x$  irányú átlagos sebessége  $\langle |v_x| \rangle$  és koncentrációja az  $x$  helyen  $c(x)$ , akkor a  $\delta_x$  nagyságú elmozdulásokhoz tartozó áramsűrűségek:

$$j_+(x) = \frac{1}{6} \langle |v_x| \rangle c(x) \quad j_-(x) = -\frac{1}{6} \langle |v_x| \rangle c(x) \quad (12.2.137)$$

<sup>1</sup> Szigorúan véve sűrűséget kellene írni

Hasonló módon írhatjuk az  $x - \delta_x$ , és az  $x + \delta_x$  helyekhez tartozó, az  $x$ -hez mutató áramsűrűségeket is:

$$j_+(x - \delta_x) = \frac{1}{6} \langle |v_x| \rangle \cdot c(x - \delta_x) \quad j_-(x + \delta_x) = -\frac{1}{6} \langle |v_x| \rangle \cdot c(x + \delta_x) \quad (12.2.138)$$

Mivel a  $\delta_x$  távolság igen kicsi, ezért a koncentrációkra írhatjuk, hogy

$$c(x - \delta_x) = c(x) - \delta_x \frac{\partial c(x)}{\partial x} \quad c(x + \delta_x) = c(x) + \delta_x \frac{\partial c(x)}{\partial x} \quad (12.2.139)$$

és a (12.2.137)-es áramsűrűségeket a fenti egyenletek felhasználásával átírhatjuk:

$$j_+(x - \delta_x) = \frac{1}{6} \langle |v_x| \rangle \cdot \left[ c(x) - \delta_x \frac{\partial c(x)}{\partial x} \right] \quad (12.2.140)$$

$$j_-(x + \delta_x) = -\frac{1}{6} \langle |v_x| \rangle \cdot \left[ c(x) + \delta_x \frac{\partial c(x)}{\partial x} \right] \quad (12.2.141)$$

Az  $x$  helyhez tartozó a bruttó áramsűrűség a részáram sűrűségek összege:

$$j_n(x) = j_+(x) + j_-(x) + j_-(x + \delta_x) + j_+(x - \delta_x) \quad (12.2.142)$$

Vegyük figyelembe, hogy a fenti összegben  $j_+(x) + j_-(x) = 0$ . Az összegzés elvégzése után az eredmény:

$$j_n(x) = -\frac{1}{3} \langle |v_x| \rangle \cdot \delta_x \cdot \frac{\partial c(x)}{\partial x} \quad (12.2.143)$$

A fenti összefüggést általánosíthatjuk tetszőleges irányú diffúzióra. Ekkor írhatjuk, hogy

$$\mathbf{j}_n(\mathbf{r}) = -\frac{1}{3} \langle |v| \rangle \cdot \delta_k \cdot \nabla c \quad (12.2.144)$$

ahol  $\delta_k$  a (12.2.101)-es összefüggéssel definiált közepes szabad úthossz.

Ha a (12.2.144)-es egyenletet összehasonlítjuk Fick I-es törvényével, akkor a diffúziós együtthatóra kapjuk, hogy

$$D = \frac{1}{3} \langle |v| \rangle \cdot \delta_k \quad (12.2.145)$$



A diffúziós együttható a közepes sebesség és a közepes szabad úthossz szorzatától függ. A közepes sebesség értéke a (11.6.11)-es összefüggés szerint a hőmérséklettől és a molekula tömegétől függ:

$$\langle |v| \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_A}} \quad (12.2.146)$$

Most vizsgáljuk meg, hogy milyen paraméterek határozzák meg a közepes szabad úthosszt. Ezt megkapjuk, ha a  $\langle |v| \rangle$  közepes sebességet megszorozzuk az egymást követő ütközések között eltelt  $\tau$  átlagos idővel, ami az  $z_{1,A}$  ütközési szám reciproka:

$$\delta_k = \langle |v| \rangle \cdot \tau = \frac{\langle |v| \rangle}{z_{1,A}} \quad (12.2.147)$$

A  $z_{1,A}$  ütközési szám meghatározása érdekében tekintsük újra a 11.6.11 fejezetben leírt példát. Tételezzük fel, hogy egyetlen  $r_A$  sugarú  $v_A$  sebességgel mozgó molekula  $\langle |v_{r,A}| \rangle$  átlagos relatív sebességgel halad a többi „mozdulatlannak tekintett” molekula között. Ha az A-jelű molekula sebessége  $\langle |v_{r,A}| \rangle$ , akkor időegység alatt  $\langle |v_{r,A}| \rangle$  hosszúságú egyenes vonalú pályát tesz meg. Ezen idő alatt a képzeletbeli henger  $\sigma_{A,A} \cdot \langle |v_{r,A}| \rangle$  nagyságú térfogatán halad át. Mivel most a rendszerünk egy komponensű, ezért a  $\sigma_{A,A}$  ütközési keresztmetszet a (11.6.14)-es definíció alapján a következő:

$$\sigma_{A,A} = 4r_A^2 \cdot \pi \quad (12.2.148)$$

Ha a molekulák koncentrációja a V térfogatú rendszerben  $N_A/V$ , akkor egyenletes eloszlás esetén ezekből a molekulákból  $\sigma_{A,A} \cdot \langle |v_{r,A}| \rangle \cdot N_A/V$  számú olyan molekula található a képzeletbeli hengerben, amellyel mozgó molekula egységnyi idő alatt ütközik. Az ütközési szám tehát

$$z_{1,A} = \sigma_{A,A} \cdot \langle |v_{r,A}| \rangle \cdot \frac{N_A}{V} \quad (12.2.149)$$

Fejezzük ki a relatív sebesség átlagát a közepes sebességgel. A (11.6.18)-as összefüggés szerint ez a kapcsolat a következő<sup>2</sup>:

$$\langle v_{r,A}^2 \rangle^{1/2} = \langle v_A^2 \rangle \sqrt{2} \quad (12.2.150)$$

---

<sup>2</sup> A (11.6.18)-as összefüggésben kihasználtuk, hogy azonos molekulák esetében  $\langle v_A^2 \rangle = \langle v_B^2 \rangle$

A fenti összefüggések figyelembevételével a közepes szabad úthosszra azt kapjuk, hogy

$$\delta_k = \frac{\langle |v| \rangle}{\sigma_{A,A} \cdot \sqrt{2} \langle |v| \rangle \cdot \frac{N_A}{V}} = \frac{1}{\sigma_{A,A} \cdot \sqrt{2} \cdot \frac{N_A}{V}} \quad (12.2.151)$$

A molekulák sűrűségét kifejezhetjük az (1.1.1)-es gáztörvény segítségével.

$$pV = nRT = N_A k_B T \quad \Longrightarrow \quad \frac{N_A}{V} = \frac{p}{k_B T} \quad (12.2.152)$$

Ezzel a helyettesítéssel élve a közepes szabad úthosszra az alábbi kifejezést kapjuk:

$$\delta_k = \frac{1}{\sigma_{A,A} \cdot \sqrt{2} \cdot \frac{N_A}{V}} = \frac{k_B T}{\sigma_{A,A} \cdot \sqrt{2} \cdot p} \quad (12.2.153)$$

Most már behelyettesíthetjük a közepes sebességet, valamint a közepes szabad úthosszat a diffúziós együttható (12.2.145)-ös kifejezésébe. Az eredmény:

$$D = \frac{1}{3} \cdot \left( \frac{8k_B T}{\pi m_A} \right)^{1/2} \cdot \frac{k_B T}{\sigma_{A,A} \cdot \sqrt{2} \cdot p} = \frac{2}{3} \frac{(k_B T)^{3/2}}{(\pi m_A)^{1/2} \sigma_{A,A} \cdot p} \quad (12.2.154)$$

Az öndiffúziós együttható a hőmérséklet növelésével növekszik, a diffundáló molekula tömegének növelésével meg csökken. A diffúziós együttható értéke függ még a molekulásűrűségtől, minél több molekula akadályozza a diffundáló molekula mozgását, azaz minél nagyobb a gáz nyomása, annál kisebb a diffúziós együttható értéke.

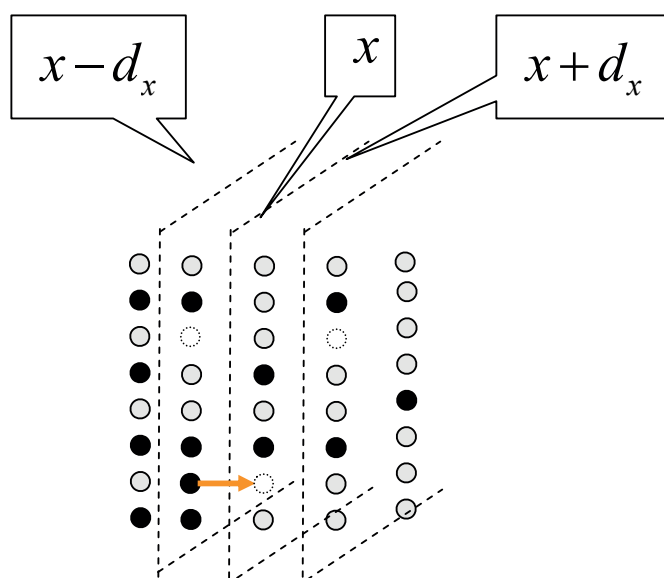
A (12.2.154)-es összefüggés lehetőséget teremt arra, hogy gázmolekulák méretét a diffúziós együtthatóból határozzuk meg.

### 12.2.3.5 Diffúzió szilárd testekben

Szilárd testekben történő atomi diffúziós folyamatok több fontos technológia alapját képezik. Félvezető anyagok vezetőképességének szabályozása „szennyező” atomokkal, vagy az acél keményítése szénnel vagy más anyagokkal a diffúzió jelenségén alapulnak.

A diffúzió szilárd testekben igen lassú folyamat. Ennek sebességét a szilárd testet alkotó részecskék térkitöltése, valamint az üres rácshelyek (vakanciák) mennyisége határozza meg. Szilárd testekben a diffúzió kétféle mechanizmusát különböztetjük meg. Az egyik esetben a kristályban lévő atomok vakanciáról vakanciára ugranak át. Ezt a folyamatot **vakancia diffúzió**nak nevezzük.

A diffúzió másik típusánál a rácspontokban lévő atomoknál jóval kisebb méretű atomok, az üres rácshelyek jelenléte nélkül is helyet változtathatnak. Ha a szomszédos atomok közt elegendően nagy tér van, akkor a kicsi méretű atomok a termikus energia mozgó hatására elmozdulnak. Az atomi mozgásnak ezt a fajtáját **térközi (intersticiális) diffúzió**nak nevezzük. Mindkét diffúziós folyamat együtt jár a rács lokális deformációjával, amihez energia szükséges. A 12.2.26. ábra alapján vizsgáljunk egy olyan kétkomponensű kristályt, amelyben a koncentráció csak egy irányban, az  $x$  irányban változik.



12.2.26. ábra: Diffúzió kétkomponensű kristályban.

Jelöljük  $c(x)$ -el, az  $x$  helykoordinátájú síkon lévő részecskék felületi koncentrációját. Legyen  $x$ -től  $\pm d_x$  távolságra lévő másik két sík felületi koncentrációja  $c(x - d_x)$ , ill.  $c(x + d_x)$ , ahol  $d_x$  a síklapok  $x$  irányban mért távolsága.

Diffúzióról akkor beszélünk, ha fennáll, hogy  $c(x - d_x) \neq c(x) \neq c(x + d_x)$ . A diffundáló molekulák mozgását a rácsszerkezet nagymértékben meghatározza. Az atomok elmozdulása csak a szomszédos rácspontok irányába lehetséges. Ez pl. lapon

centrált köbrácsnál négyféle irányt jelent, egyszerű köbös rács esetén pedig hatot. A továbbiakban jelöljük általánosan  $z$ -vel a rácsszerkezet által meghatározott elmozdulási irányokat. Tételezzük fel, hogy a kristályban az atomok mozgásának semmiféle kitüntetett iránya nincs és a rácspontokban az időegység alatt bekövetkező elmozdulások átlagos száma a  $\tau$  ugrási idő reciproka. Ha az ugrások lehetséges iránya  $z$ , akkor időegység alatt az  $x$  helyen lévő síkról az  $x + d_x$  hely felé mutató  $j_+(x)$ , valamint az  $x - d_x$  hely felé mutató  $j_-(x)$  áramsűrűség értéke:

$$j_+(x) = \frac{c(x)}{z \cdot \tau} \cdot d_x \quad j_-(x) = -\frac{c(x)}{z \cdot \tau} \cdot d_x \quad (12.2.155)$$

Hasonló módon írhatjuk az  $x - d_x$ , és az  $x + d_x$  helyzetű síkokról az  $x$  helykoordinátához mutató áramsűrűségeket is:

$$j_+(x - d_x) = \frac{c(x - d_x)}{z \cdot \tau} \cdot d_x \quad j_-(x + d_x) = -\frac{c(x + d_x)}{z \cdot \tau} \cdot d_x \quad (12.2.156)$$

Mivel a szomszédos kristályrétegek igen közel vannak egymáshoz ( $d_x \ll x$ ), ezért  $c(x + d_x)$  helyett írhatjuk, hogy

$$c(x + d_x) = c(x) + \frac{\partial c}{\partial x} \cdot d_x \quad (12.2.157)$$

Hasonló módon írhatjuk, hogy

$$c(x - d_x) = c(x) - \frac{\partial c}{\partial x} \cdot d_x \quad (12.2.158)$$

A (12.2.156)-os és (12.2.157)-es áramsűrűségeket írjuk át a fenti egyenletek felhasználásával:

$$j_-(x + d_x) = -\left( \frac{c(x)}{z \cdot \tau} + \frac{\partial c}{\partial x} \cdot \frac{d_x}{z \cdot \tau} \right) \cdot d_x \quad (12.2.159)$$

$$j_+(x - d_x) = \left( \frac{c(x)}{z \cdot \tau} - \frac{\partial c}{\partial x} \cdot \frac{d_x}{z \cdot \tau} \right) \cdot d_x \quad (12.2.160)$$

Az  $x$  koordinátájú réteghez tartozó bruttó áramsűrűség a rész áramsűrűségek összege:

$$j_n(x) = j_+(x) + j_-(x) + j_-(x + d_x) + j_+(x - d_x) \quad (12.2.161)$$

Vegyük figyelembe, hogy a fenti összegben  $j_+(x) + j_-(x) = 0$ . A többi tag összegzése után az eredmény:

$$j_n(x) = -\frac{2d_x^2}{z \cdot \tau} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (12.2.162)$$

Könnyen beláthatjuk, hogy a fenti összefüggés analóg Fick I-es törvényével:

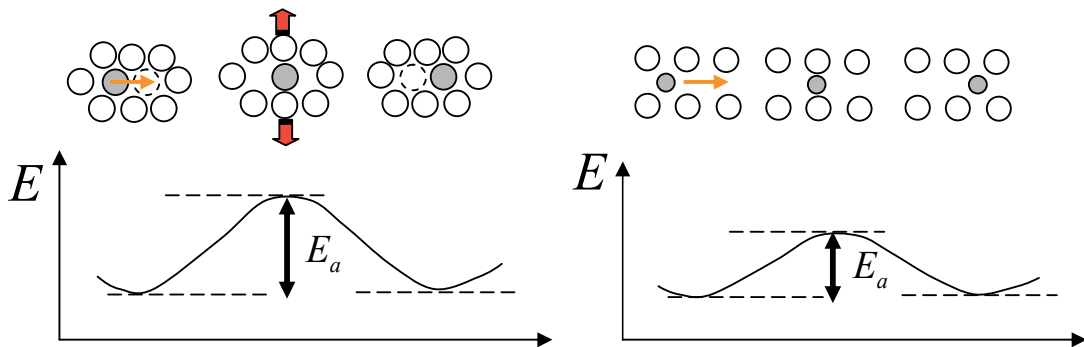
$$j_n(x) = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (12.2.163)$$

Ahol a  $D$  diffúziós együttható értéke:  $D = 2d_x^2 / (z \cdot \tau)$ .

Vakancia-diffúziónál egy atom elmozdulásának két feltétele van: az egyik az, hogy legyen üres hely az atom közvetlen környezetében, a másik pedig az, hogy az atom rendelkezzen elég energiával a helyváltatáshoz. Annál többször képes helyváltatásra egy kiszemelt atom, minél nagyobb az üres rácshelyek száma. A (8.2.20)-as összefüggés szerint az üres rácshelyek száma exponenciálisan növekszik a hőmérséklet növelésével. A növekedés mértéke a  $q_v$  vakancia képződési energiájától függ. A helyváltatás gyakorisága is exponenciálisan növekszik a hőmérséklet növelésével, ezért a diffúziós együttható hőmérséklettől való függésére írhatjuk, hogy

$$D = D_o \exp \left[ -\frac{Q}{RT} \right] \quad (12.2.164)$$

A fenti Arrhenius-típusú összefüggésben szereplő  $D_o$ -t kísérletekből kell meghatározni, míg a  $Q$  mennyiség a vakancia képződési energia, a helyváltatáshoz szükséges energia, valamint a kristályrács deformációjához szükséges energiák összege.



**12.2.27. ábra:** A vakancia- és a helyközi diffúzió sematikus ábrája

Helyközi diffúziónál nincs szükség vakanciák képződésére, valamint a diffundáló atomok kisebb méretüknél fogva kevésbé deformálják a kristályrácsszerkezetet, ezért aktiválási energiájuk kisebb, mint a vakancia diffúzióé (12.2.27. ábra).

### 12.2.3.6 Diffúzió pórusrendszerben: Knudsen-féle diffúzió

A 12.2.3.4 fejezetben olyan gázdifúziós jelenséget vizsgáltunk, amelyben a molekulák mozgását csak a molekuláris ütközések befolyásolják, a falakkal történő ütközéseket figyelmen kívül hagytuk. Ha a diffúzió közege pórusrendszer, akkor ezt az elhanyagolást már nem tehetjük meg. Szűk pórusokban, ha a gáz nyomása nem túl nagy, a molekulák sokkal gyakrabban ütköznek a fallal, mint egymással. Ez lassítja az anyagtranszportot. Ha a pórusok átmérője azonos vagy kisebb, mint a diffundáló molekula közepes szabad úthossza, akkor az ilyen pórusrendszerben lejátszódó diffúziót **Knudsen-féle diffúzió**nak nevezzük. Erről a jelenségről csak kisnyomású gázoknál beszélhetünk, mivel folyadékoknál és szilárd testeknél a közepes szabad úthossz összemérhető a molekulamérettel.

A jelenség értelmezése érdekében tekintsünk egy olyan kapillárist, amelynek átmérője kisebb, mint a közepes szabad úthossz. A 12.2.3.4 fejezetben beláttuk, hogy a diffúziós együtthatót a molekula  $\langle |v| \rangle$  közepes sebességének és a  $\delta_k$  közepes szabad úthosszának a szorzata határozza meg.

$$D = \frac{1}{3} \langle |v| \rangle \cdot \delta_k \quad (12.2.165)$$

A közepes sebesség a (11.6.11)-es összefüggés szerint a hőmérséklettől és a diffundáló molekula  $m_A = M_A / N_{Av}$  tömegétől függ, ezért a fenti összefüggés helyett írhatjuk, hogy

$$D = \frac{\delta_k}{3} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_A}} \quad (12.2.166)$$

Knudsen-féle diffúziónál az ütközések számát az átlagos pórus méret, jelen esetben a kapilláris  $d$  átmérője határozza meg, ezért a fenti egyenletben a közepes szabad úthosszt helyettesítsük a pórusátmérővel.

$$D_K = \frac{d}{3} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_A}} \quad (12.2.167)$$

Ahol  $D_K$  Knudsen-féle diffúzióhoz tartozó diffúziós együtthatót jelöli. A fenti összefüggés szerint a  $D_K$  diffúziós együttható nagymértékben függ a pórusmérettől, Ha összehasonlítjuk  $D_K$  értékét a gázfázisú diffúzióra jellemző diffúziós együttható (12.2.154)-es kifejezésével, megállapíthatjuk, hogy Knudsen-féle diffúziós együttható értéke nem függ a gáz nyomásától, továbbá a hőmérséklet négyzetgyökével arányosan változik. Az is kiolvasható a (12.2.167)-es összefüggésből, hogy a diffundáló komponens anyagáramával arányos  $D_K$  fordítottan arányos a molekulatömeg négyzetgyökével. Ez lehetővé teszi különböző molekulatömegű gáz halmazállapotú komponensek

szétválasztását. Például a  $^{235}\text{U}$  -izotópban dúsított urániumot a legnagyobb mennyiségben és egyben a leggazdaságosabb módon porózus fémmembránok segítségével állítják elő.

A (12.2.167)-es összefüggést egyszerűbb alakban is írhatjuk. Ha a pórus átmérőt cm-ben, a móltömeget g/mol-ban adjuk meg, akkor  $D_K$  -t  $\text{cm}^2/\text{s}$  egységben az alábbi összefüggéssel számíthatjuk ki:

$$D_K = 4850 \cdot d \cdot \sqrt{\frac{T}{M_A}} \quad (12.2.168)$$

Ha a pórusrendszerben a pórusátmérő széles határok között változik, akkor a diffúzió „kevert” mechanizmus szerint játszódik le, és a diffúziós együttható meghatározása bonyolult számításokat igényel.

### 12.2.3.7 Ionok diffúziója

Elektrolitok oldásakor keletkező ionok individuális diffúziós együtthatója nem határozható meg. Lokálisan a kationok és anionok ugyan egymástól elkülönülten, különböző sebességgel mozoghatnak, makroszkopikus távolságoknál az elektro-neutralitási feltétel nem teszi lehetővé a független diffúziót. A nagyobb mozgékonyaságú iont visszatartja a kisebb mozgékonyaságú ellentétes töltésű iontól származó vonzóerő, míg a kisebb mozgékonyaságú ionra gyorsítólag hat a nagyobb mozgékonyaságú ion. Ennek következtében az elektrolit ionjai látszólag azonos diffúziós együtthatóval mozognak. A „közös” diffúziós együttható az egyedi diffúziós együtthatókból tevődik össze. Először vizsgáljuk meg azt, hogy a töltések jelenléte hogyan befolyásolja a transzportfolyamat egyenleteit. Semleges anyagoknál a diffúzió hajtóereje a kémiai potenciál gradiense. Ionoknál - ahogy azt a 7.1.5 fejezetben láttuk - a kémiai potenciál szerepét az elektrokémiai potenciál veszi át. Az iontranszport  $\mathbf{X}_i$  hajtóereje tehát a  $\tilde{\mu}_i$  elektrokémiai potenciál gradiense:

$$\mathbf{X}_i = -\nabla \tilde{\mu}_i = -\nabla (\mu_i + z_i F \psi) = -\nabla \mu_i - z_i F \nabla \psi \quad (12.2.169)$$

ahol  $\nabla \psi$  az elektromos potenciál gradiense,  $z_i$  az ion töltésszáma és  $F$  a Faraday-féle állandó. Az ionokra kétféle erő hat. Az egyik a koncentráció- és a potenciál gradienssel kapcsolatos  $\mathbf{X}_i$  termodinamikai hajtóerő, a másik pedig az ionok mozgását fékező  $f_\eta$  súrlódási erő. A (12.2.169)-es egyenletben szerepelő  $\nabla \mu_i$  kémiai potenciál gradienst kifejezhetjük az ion  $c_i$  koncentrációjának gradiensével. A (12.2.92)-es összefüggéshez hasonlóan írhatjuk, hogy

$$\nabla \mu_i = \frac{RT}{a_i} \cdot \nabla a_i = \frac{RT}{\gamma_i c_i} \cdot \nabla (\gamma_i c_i) = \frac{RT}{c_i} \cdot \nabla c_i \quad (12.2.170)$$

A fenti összefüggésnél kihasználtuk azt, hogy a  $\gamma_i$  aktivitási koefficiens igen gyengén függ  $c_i$  koncentrációtól<sup>1</sup>, ezért írhatjuk, hogy  $\nabla a_i = \gamma_i \nabla c_i$ .

A (12.2.170)-es összefüggés figyelembe vételével a termodinamikai hajtóerő:

$$\mathbf{X}_i = -\frac{RT}{c_i} \cdot \nabla c_i - z_i F \nabla \psi \quad (12.2.171)$$

Az  $f_\eta$  súrlódási erő annál nagyobb, minél nagyobb a diffundáló ion mérete és minél gyorsabb a mozgása. Ez a fékezőerő a (12.2.131)-es összefüggés alapján az ion  $\mathbf{v}$  sebességétől és a  $\xi$  súrlódási együtthatótól függ:

<sup>1</sup> A közepes aktivitási koefficiens a (7.1.136)-os Debye-Hückel elmélet alapján csak az  $I$  ionerősségen keresztül függhet a  $c_i$  koncentrációtól.



$$\mathbf{f}_\eta = \mathbf{v} \cdot \xi \quad (12.2.172)$$

Ebben az összefüggésben  $\mathbf{f}_\eta$  egy mólnyi részecskére ható súrlódási erőt jelenti, így  $\xi$  SI mértékegysége  $N \cdot s / mol \cdot m$ .

Egyenletes sebességű mozgás feltétele az, hogy e két erő minden pillanatban kiegyenlítse egymást, azaz teljesüljön hogy  $\mathbf{f}_\eta = \mathbf{X}_n$ . Ez a feltétel mólnyi mennyiségű ionra vonatkoztatva az alábbi formában adható meg:

$$\mathbf{v} \cdot \xi = -\frac{RT}{c_i} \left( \nabla c_i + c_i \frac{z_i F}{RT} \nabla \psi \right) \quad (12.2.173)$$

A  $\mathbf{j}_i$  diffúziós áramsűrűséget kifejezhetjük a (12.1)-es összefüggés alapján a koncentráció és az  $\mathbf{v}$  sebesség szorzatával:

$$\mathbf{j}_i = c_i \cdot \mathbf{v} \quad (12.2.174)$$

A fenti két egyenlet összevonásával megkaphatjuk az áramsűrűséget:

$$\mathbf{j}_i = -\frac{RT}{\xi} \left( \nabla c_i + c_i \frac{z_i F}{RT} \nabla \psi \right) \quad (12.2.175)$$

Vegyük észre, hogy a fenti kifejezésben az  $RT / \xi$  szorzó tényezője nem más, mint a  $D_i$  diffúziós együttható (lásd (12.2.134)).

$$\mathbf{j}_i = -D_i \cdot \left( \nabla c_i + c_i \frac{z_i F}{RT} \nabla \psi \right) \quad (12.2.176)$$

A fenti összefüggést **Nernst-Planck egyenletnek** nevezik a szakirodalomban. Ez jól mutatja azt, hogy az ionok nemcsak koncentráció gradiens, hanem potenciálgradiens hatására is elmozdulnak.

Példaként vizsgáljuk meg (1:1) elektrolit oldatában az anionok és kationok diffúziós együtthatóját. Az elektroneutralitás miatt az oldat minden pontjában megegyezik az anionok  $c_-$  és a kationok  $c_+$  koncentrációja, valamint ezek  $\nabla$ -val jelölt gradiense:

$$c_- = c_+ \quad \nabla c_- = \nabla c_+ \quad (12.2.177)$$

Fejezzük ki a kationok és anionok áramsűrűségét a (12.2.175)-ös összefüggés segítségével:

$$\mathbf{j}_+ = -D_+ \cdot \left( \nabla c_+ + c_+ \left| z \right| \frac{F}{RT} \nabla \psi \right) \quad (12.2.178)$$

$$\mathbf{j}_- = -D_- \cdot \left( \nabla c_- - c_- \left| z \right| \frac{F}{RT} \nabla \psi \right) \quad (12.2.179)$$

Ahol  $D_+$  a kation,  $D_-$  az anion diffúziós együtthatóját jelöli.

Az elektroneutralitás csak akkor teljesül, ha fenn áll, hogy az anionok és kationok ugyanannyi töltést szállítanak, azaz

$$\mathbf{j}_+ = \mathbf{j}_- \quad (12.2.180)$$

Vizsgáljunk először olyan esetet, amikor  $|z_+| = |z_-| = |z|$ . Vonjuk ki a két áramsűrűséget egymásból:

$$D_- \nabla c_- - D_+ \nabla c_+ - (D_- c_- + D_+ c_+) \cdot \frac{|z| F \nabla \psi}{RT} = 0 \quad (12.2.181)$$

Ebből fejezzük ki a  $|z| F \nabla \psi / RT$  mennyiséget és helyettesítsük be a kationok áramsűrűségének (12.2.178)-as kifejezésébe. Eredményül kapjuk, hogy

$$\mathbf{j}_+ = -D_+ \cdot \left( \nabla c_+ - c_+ \frac{D_+ \nabla c_+ - D_- \nabla c_-}{D_+ c_+ + D_- c_-} \right) \quad (12.2.182)$$

Vegyük figyelembe a (12.2.177)-es összefüggéseket. Ekkor a fenti egyenletet egyszerűbb alakban fejezhetjük ki.

$$\mathbf{j}_+ = -\frac{2D_+ D_-}{D_+ + D_-} \cdot \nabla c_+ = -D_{\pm} \cdot \nabla c_+ \quad (12.2.183)$$

Hasonlóképpen adhatjuk meg az anionok áramsűrűségét:

$$\mathbf{j}_- = -\frac{2D_+ D_-}{D_+ + D_-} \cdot \nabla c_- = -D_{\pm} \cdot \nabla c_- \quad (12.2.184)$$

A fenti két összefüggésben  $D_{\pm}$  a **közepes diffúziós együttható**, amely az egyedi ion diffúziós együtthatók harmonikus középértéke:

$$D_{\pm} = \frac{2}{\frac{1}{D_+} + \frac{1}{D_-}} \quad (12.2.185)$$

A  $HCl$  vízben mért diffúziós együtthatója  $D_{HCl} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ . A proton diffúziós együtthatója  $D_{H^+} = 9,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ , míg a klorid ioné  $D_{Cl^-} = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ . Ezek az adatok jól mutatják, hogy a  $HCl$  diffúziós sebességét a klorid ion  $H^+$ -nál lassúbb diffúziója határozza meg.

Ha nem 1:1 elektrolitot vizsgálunk, akkor a közepes diffúziós együttható értéke:

$$D_{\pm} = \frac{D_+ D_- (c_+ z_+^2 + c_- z_-^2)}{D_+ c_+ z_+^2 + D_- c_- z_-^2} \quad (12.2.186)$$

Vegyük észre, hogy ebben az esetben a közepes diffúziós együttható értéke a az ionok töltésszámán kívül az ionkoncentrációktól is függ.

### 12.2.4 A rotációs diffúzió

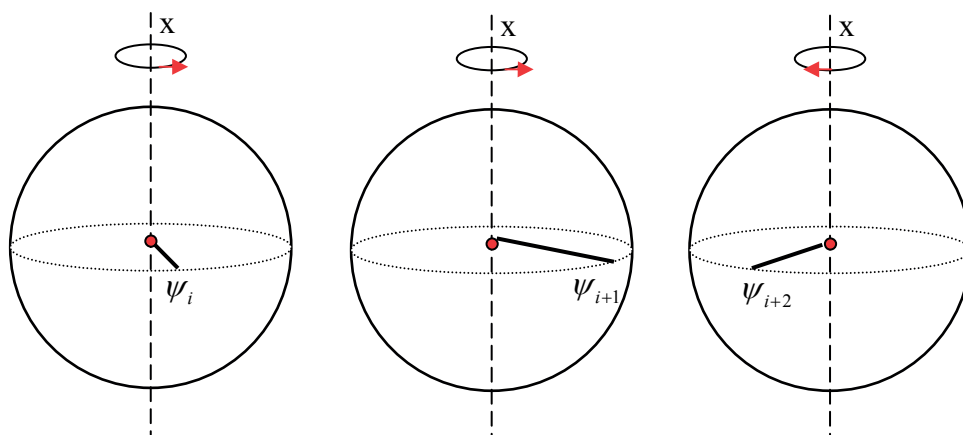
Az eddigiek során a részecskék transzlációs mozgásával foglalkoztunk. Nem vizsgáltuk azt, hogy a véletlenszerű molekuláris ütközések milyen hatással vannak a diffundáló molekulák forgó mozgására. A **rotációs diffúzió** a transzlációs diffúzióhoz hasonló elvek alapján tárgyalható. A 12.2.3.1 fejezetben leírtakhoz hasonlóan tételezzük fel, hogy egy kiszemelt molekula forgó mozgását úgy jellemezzük, hogy minden egyes ütközés után meghatározzuk a rotációs állapotát. Ez azt jelenti, hogy megadjuk a három koordináta iránynak megfelelő tengelyei körüli elfordulás mértékét. Az egymást követő radiánban megadott forgási szögeket  $\psi_i$  jelű vektorokkal kötjük össze. Az egyes elfordulások közti időt jelöljük  $\tau_i$ -vel. Ha  $t$  idő alatt  $N$  számú elfordulás történik, akkor fenn áll, hogy

$$t = \sum_{i=1}^N \tau_i \quad (12.2.187)$$

és az időt  $N$  számú elfordulással helyettesíthetjük. A  $t$  időponthoz ( $N$  számú elforduláshoz) tartozó  $\theta_x(N)$  elfordulás vektor a részelfordulásokhoz tartozó a vektorok összegeként írható fel.

$$\theta_x(N) = \psi_1 + \psi_2 + \dots + \psi_N = \sum_{i=1}^N \psi_i \quad (12.2.188)$$

A 12.2.28. ábra mutatja egy gömb alakú részecske  $x$  tengely körüli három egymást követő rotációs állapotát.



**12.2.28. ábra:** Rotációs bolyongás az  $x$  tengely körül  $\psi$  nagyságú lépésenként

Az egyes  $\psi_i$  vektorból képzett átlagos elfordulás adja meg a közepes szabad úthossz analógiájára a  $\delta_r$  **közepes elfordulást**.

$$\langle \psi_i^2 \rangle^{1/2} = \delta_r \quad (12.2.189)$$

Mivel a részecskék forgása véletlenszerű, ezért a különböző időben megfigyelt forgásokra kapott  $\theta_x(N)$  vektor nagysága és iránya is különbözni fog. Mivel minden irány azonos valószínűségű, ebből következik, hogy az elfordulás vektorok átlaga - az ellentétes irányok egymást kioltó hatása miatt - zérus. Ha  $n$  számú megfigyelést végzünk, akkor ez az átlag:

$$\langle \theta_x(N) \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \theta_{x,i}(N) = 0 \quad (12.2.190)$$

Az irányokból (előjelekből) adódó kioltás elkerülése végett célszerű az  $\theta_i(N)$  elfordulás vektorok négyzetét átlagolni. A makroszkópikus elfordulást e négyzetátlag jellemzi.

$$\langle \theta_x^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \theta_{x,i} \theta_{x,i} > 0 \quad (12.2.191)$$

A továbbiakban a 12.2.3.1 és 12.2.3.2 fejezetekben leírtak alapján járunk el az átlagolásokkal. Az elfordulás-vektor négyzetátlagára kapjuk, hogy

$$\langle \theta_x^2 \rangle = 2D_r t \quad (12.2.192)$$

ahol  $D_r$  a rotációs diffúziós együttható. A (12.2.121)-es összefüggéshez hasonlóan írhatjuk, hogy

$$D_r = \frac{\delta_r^2}{2\tau} \quad (12.2.193)$$

A rotációs diffúziós együttható mértékegysége radián négyzet per idő. Megjegyezzük, hogy a (12.2.192)-es összefüggés csak az  $x$  tengely körüli rotációra vonatkozik. Minden forgási irányt figyelembe vevő elfordulásvektor négyzetátlaga:

$$\langle \theta^2 \rangle = \langle \theta_x^2 \rangle + \langle \theta_y^2 \rangle + \langle \theta_z^2 \rangle \quad \text{és} \quad \langle \theta^2 \rangle = 6D_r t \quad (12.2.194)$$

Példaként megadjuk, hogy két irányba forgó ( $\langle \theta^2 \rangle = 4D_r t$ )  $a_r = 10^{-4} \text{ cm}$  sugarú gömb alakú baktérium mozgásához  $32^\circ\text{C}$ -on vizes közegben  $D_r \approx 0,062 \text{ rad}^2/\text{s}$  nagyságú rotációs diffúziós együttható tartozik. Ez a  $\langle \theta^2 \rangle = 4D_r t$  összefüggés alapján azt jelenti, hogy  $\langle \theta^2 \rangle^{1/2} \approx 0,5 \cdot t^{1/2}$  azaz a gömb alakú baktérium 1 s alatt átlagosan  $30^\circ$ -ot fordul el.

### 12.2.5 Kémiai reakció és diffúzió

Kémiai reakciók lejátszódásának egyik szükséges feltétele, hogy a reagáló molekulák térben közel kerüljenek egymáshoz. E találkozást elősegítheti az intenzív keverés, vagy ennek hiányában a diffúzió. A továbbiakban keverésmentes kémiai folyamatokat vizsgálunk. Egy ilyen folyamat felfogható egy olyan konszekutív reakciónak, ahol az első lépés a diffúzió, majd ezt követi a kémiai átalakulás. A 11.2.3 fejezetben megtanultuk, hogy az egymást követő sorozatos reakcióknál a sebességét a leglassúbb részfolyamat határozza meg. A reakciósebesség és a diffúzió sebességének összehasonlítása alapján háromféle esetet különböztethetünk meg:

- a kémiai reakció sokkal lassúbb, mint a diffúzió,
- a kémiai átalakulás sokkal gyorsabb, mint a diffúziós anyagtranszport,
- a reakciósebesség összemérhető az anyagtranszport sebességével

Az első eset felel meg a „tisztá” reakciókinetikának, amit a 11. fejezetekben tárgyaltunk részletesen. Ezeknél a reakcióknál a sebességet a koncentrációkon kívül a sebességi együttható értéke határozza meg. Ez utóbbi pedig nagymértékben függ az aktiválási energia értékétől. Így joggal nevezhetjük az ide tartozó reakciókat **aktivációkontrollált** reakcióknak.

A második esetben a kémiai folyamat kinetikáját tisztán a diffúziós folyamat határozza meg, ezért az ilyen reakciókat **diffúziókontrollált** reakcióknak nevezhetjük.

A harmadik esetben a reakció sebessége nem nagyon különbözik a diffúzió sebességétől, így a kinetikai egyenletekben mind a diffúzióra, mind pedig a kémiai kinetikára jellemző mennyiségek megjelennek. Ez átmenetet jelent a két szélső eset között. A továbbiakban először a diffúziókontrollált reakciókkal foglalkozunk.

### 12.2.5.1 Diffúziókontrollált homogén kémiai reakciók kinetikája

A diffúzióval sokkal gyorsabb reakciókat kis aktiválási energia jellemzi. Ide tartoznak atomok és gyökök rekombinációs reakciói, fotokémiai reakciók, valamint több sav-bázis reakció. Az utóbbiaknál a diffúzió meghatározó szerepe a  $H^+$  és  $OH^-$  ionok rendhagyóan nagy diffúziós együtthatójának köszönhető. Általában azt mondhatjuk, ha a bimolekuláris reakció sebességi együtthatója nagyobb, mint  $10^9 \text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{sec})$ , akkor a reakció nagy valószínűséggel diffúziókontrollált.

Tekintsük alábbi bimolekuláris kémiai reakciót:



Tegyük fel, hogy a kiindulási állapotban mindkét reaktáns eloszlása az oldatban egyenletes. Vizsgáljuk meg a reakció elindítása után az  $A$  jelű molekulák lokális környezetét. Ha a reakció gyorsabban fogyasztja a reaktánsokat, mint ahogy azt a diffúzió pótolni tudja, akkor a  $B$  jelű molekulák lokális koncentrációja az  $A$  jelűek környezetében kisebb lesz, mint az átlagos koncentráció. Mivel a reakciósebesség a koncentrációtól függ, ezért a reakciósebesség is kisebb lesz annál, amit az átlagos koncentráció alapján várunk. A kémiai folyamat kinetikáját tehát a diffúziós anyagtranszport befolyásolja. Számoljuk meg az összes  $A$ -jelű molekula  $r$  sugarú környezetében lévő  $B$ -jelű molekulákat és jellemezzük ezek lokális koncentrációját  $c_B(r)$ -el. A  $B$  molekulák koncentrációja fokozatosan csökken, ahogy közelednek az  $A$  jelű molekulákhoz. Jelöljük  $R_o$ -al azt a távolságot, amelynél a kétféle molekula azonnal reagál egymással. Ebből következik, hogy a lokális koncentráció az  $r = R_o$  helyen zérus:  $c_B(r = R_o) = 0$ . Az a  $A$  jelű molekuláktól távol legyen a koncentráció  $c_{B,\infty}$ . Mivel  $c_B(r) < c_{B,\infty}$ , ezért megindul a  $B$ -jelű molekulák diffúziója a távolabbi helyekről az  $A$  molekulák irányába. Az  $r = R_o$  helyen csak annyi molekula reagálhat el, amennyit a diffúzió szállít, kialakul a stacionárius állapot. A  $v$  reakciósebessége megegyezik a  $I_{n,B}(R_o)$  radiális diffúziós anyagárammal:

$$v = I_{n,B}(r = R_o) \quad (12.2.196)$$

Először vizsgáljunk meg egyetlen  $A$  jelű molekulához tartó  $I_{1,B}(r = R_o)$  anyagtranszportot.

A diffúziós anyagáram kifejezhető a  $j_B$  áramsűrűség és a  $4R_o^2\pi$  felület szorzataként.

$$I_{1,B}(r = R_o) = j_B \cdot 4R_o^2\pi \quad (12.2.197)$$

A  $j_B$  komponens áramsűrűség Fick I. törvénye szerint a koncentráció gradiensétől függ:

$$I_{1,B}(r = R_o) = -4R_o^2\pi \cdot D_B \cdot \left. \frac{dc_B(r)}{dr} \right|_{R_o} \quad (12.2.198)$$

Eddig figyelmen kívül hagytuk azt, hogy az  $A$ -jelű molekula is mozog. Mozgása a  $D_A$  diffúziós együtthatóval jellemezhető. Mivel a valóságban a kétfajta molekula egymás felé

diffundál, ezért a transzport leírásánál a két komponens diffúziós együtthatójának összegével kell számolnunk:

$$I_{1,B}(r=R_o) = 4R_o^2\pi \cdot (D_A + D_B) \cdot \left. \frac{dc_B(r)}{dr} \right|_{R_o} \quad (12.2.199)$$

Stacionárius állapotban a komponens áram a (12.2.57)-es összefüggés szerint

$$I_{1,B}^{St}(r=R_o) = 4\pi \cdot R_o \cdot (D_A + D_B) \cdot c_{B,\infty} \quad (12.2.200)$$

Eddig egyetlen kiszemelt  $A$  jelű molekula környezetében vizsgáltuk a komponens transzportot. A kémiai reakciót meghatározó  $I_{n,B}$  teljes komponensáramot úgy kapjuk meg, ha összegezzük minden egyes  $A$  molekulára jutó  $I_{1,B}^{St}$  nagyságú áramot. Ha a rendszerben lévő  $A$  jelű molekulák koncentrációja  $c_A$  és  $N_{Av}$  az Avogadro-szám, akkor teljes komponensáram,

$$I_{n,B} = N_{Av} \cdot c_A \cdot V \cdot I_{1,B}^{St}(r=R_o) \quad (12.2.201)$$

A (12.2.200)-as és (12.2.201)-es egyenletek összevetése alapján írhatjuk, hogy

$$I_{n,B} = 4\pi R_o N_{Av} V (D_A + D_B) c_A \cdot c_{B,\infty} \quad (12.2.202)$$

A kémiai reakció sebességi egyenlete (12.2.196)os összefüggés szerint:

$$\frac{dn_B}{dt} = Vv = V \cdot k_d \cdot c_A \cdot c_{B,\infty} \quad (12.2.203)$$

ahol  $k_d$  a diffúziókontrollált reakció sebességi együtthatója. Ennek értéke a fenti két egyenlet összevetéséből rögtön következik:

$$k_d = 4\pi R_o N_{Av} (D_A + D_B) \quad (12.2.204)$$

A diffúziókontrollált folyamatok sebességi együtthatója a  $10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  nagyságrendjébe esik, vagy ennél is nagyobb.

Ha a reaktánsok mérete közel azonos, akkor  $D_A \approx D_B = D$  és  $R_o \approx 2a_r$  ebben az esetben (12.2.204) helyett írhatjuk, hogy

$$k_d = 16\pi a_r N_{Av} D \quad (12.2.205)$$

Fejezzük ki a diffúziós együtthatót a (12.2.135)-ös Stokes-Einstein-féle összefüggéssel. Eredményül kapjuk, hogy



$$k_d = \frac{8}{3} \frac{RT}{\eta} \quad (12.2.206)$$

A  $k_d$  sebességi együttható a hőmérsékleten kívül a közeg viszkozitásától függ<sup>1</sup>. Ez utóbbi szintén függ a hőmérséklettől:

$$\eta = B \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (12.2.207)$$

Ahol  $B$  a folyadékra jellemző állandó és  $E_a$  a molekuláris elmozdulás aktiválási energiája. A fenti két egyenlet összevonása az Arrhenius-egyenlethez hasonló eredményt ad:

$$k_d = \frac{8}{3} \frac{RT}{B} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (12.2.208)$$

---

<sup>1</sup> Lásd a 12.4.1 fejezetet

### 12.2.5.2 Átmenet a diffúzió- és a aktivációkontrollált reakciók között

Maradjunk az előző fejezetben vizsgált kinetikai példánál. Most azonban ne legyen a kémiai reakció annyira gyors, hogy az  $A$  jelű molekulától  $R_o$  távolságra lévő gömbhájban az összes  $B$  jelű molekula elfogyjon:  $c_B(r = R_o) > 0$ .

Vizsgáljuk meg az  $A$  jelű molekula  $r$  sugarú környezetében az anyagtranszportot. A (12.2.56)-os és (12.2.57)-es összefüggések szerint az  $r$  sugarú gömb felületén időegység alatt átalakuló mennyiség:

$$I_{1,B} = \frac{dn_B}{dt} = 4r^2\pi \cdot j_n(r) = 4r^2\pi \cdot (D_A + D_B) \cdot \frac{dc_B(r)}{dr} \quad (12.2.209)$$

A teljes komponens áram:

$$I_{n,B} = c_A^o \cdot I_{1,B} \cdot V \cdot N_{Av} = 4r^2\pi \cdot V \cdot N_{Av} \cdot (D_A + D_B) \cdot c_A^o \cdot \frac{dc_B(r)}{dr} \quad (12.2.210)$$

Stacionárius állapotban a diffúciónak éppen annyi  $B$  jelű molekulát kell az  $A$  molekula környezetébe szállítani, amennyi ott éppen elreagál. A reakció által okozott anyagmennyiség-változás  $Vv = V k_r c_A^o c_B(r)$  sebességének tehát meg kell egyeznie a diffúziós anyagárammal.

$$k_r c_A^o c_B(r) = 4r^2\pi \cdot N_{Av} \cdot (D_A + D_B) \cdot c_A^o \cdot \frac{dc_B(r)}{dr} \quad (12.2.211)$$

ahol  $k_r$  a reakció lokális sebességi együtthatója.

A  $c_B(r)$  függvény kiszámítása érdekében használjuk fel a radiális irányú stacionárius diffúzióra vonatkozó (12.2.54)-es összefüggést. Jelöljük az  $A$  jelű molekulától  $R_o$  távolságra lévő helyen a lokális koncentrációt  $c_B(r = R_o) = c_{B,R}$ -el. A másik peremfeltétel pedig  $c_B(r \gg R_o) = c_{B,\infty}$ . E feltételek felhasználásával eredményül azt kapjuk, hogy

$$c_B(r) = c_{B,\infty} - (c_{B,\infty} - c_{B,R}) \cdot \frac{R_o}{r} \quad (12.2.212)$$

Ebből az összefüggésből meghatározhatjuk a  $c_B(r)$  függvény  $r$ -szerinti deriváltját, amit a (12.2.211)-es összefüggésbe helyettesíthetünk. Ennek átrendezése után kapjuk, hogy

$$c_{B,R} = \frac{c_{B,\infty}}{1 + \frac{k_r}{4\pi R_o N_{Av} \cdot (D_A + D_B)}} \quad (12.2.213)$$

A reakció kísérleti tanulmányozásánál nem ismerjük a  $c_{B,R}$  lokális koncentrációt. Amit mérni tudunk az a  $c_B$  átlagos koncentráció. A kísérleti sebességi együtthatót úgy tekintjük, mintha a B jelű anyag koncentrációja a reakció helyén  $c_B$  lenne. A  $k_r$  tényleges sebességi együttható és a  $k_L$  látszólagos együttható között fenn áll az alábbi összefüggés:

$$k_r c_B(r) = k_L c_B \quad (12.2.214)$$

A fenti két egyenlet összevonásával megadhatjuk a tényleges sebességi állandó a látszólagos sebességi állandó kapcsolatát:

$$k_L = \frac{k_r}{1 + \frac{k_r}{4\pi R_o N_{Av} \cdot (D_A + D_B)}} \quad (12.2.215)$$

Mivel  $4\pi R_o N_{Av} (D_A + D_B)$  mennyiség a (12.2.204)-es egyenlet szerint éppen a tisztán diffúziókontrollált reakció  $k_d$  sebességi együtthatója, ezért a fenti egyenlet az alábbi formába írható át:

$$k_L = \frac{k_r \cdot k_d}{(k_r + k_d)} \quad (12.2.216)$$

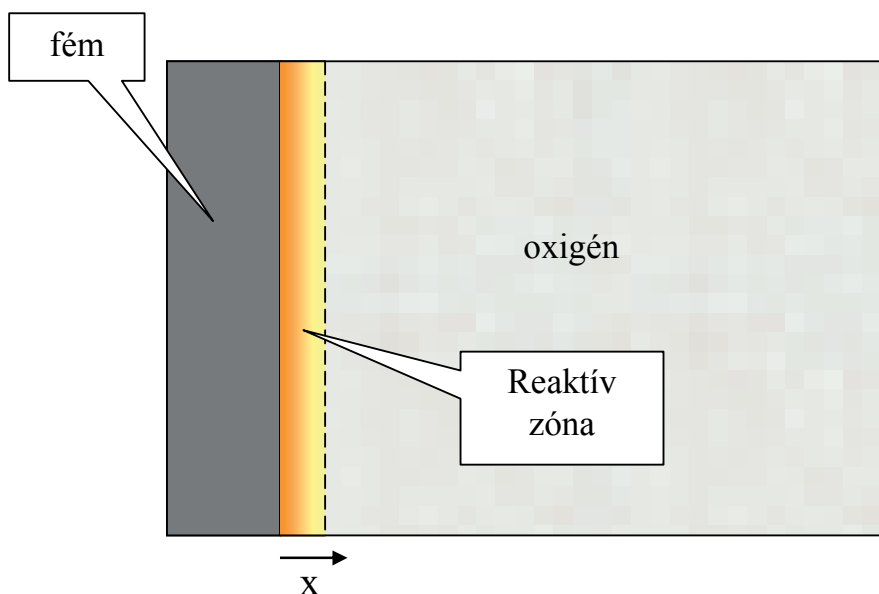
Ebből kiolvasható, hogy ha a reakció nagyon gyors ( $(k_r \gg k_d)$ ) akkor a diffúzió nem képes pótolni a reakció következtében kialakuló koncentráció csökkenést. Ebben az esetben a kinetikát a diffúzió határozza meg ( $k_L \approx k_d$ ). Fordított esetben, ha ( $k_r \ll k_d$ ), akkor a reakció látszólagos és valódi sebességi együtthatója megközelíti egymást ( $k_L \approx k_r$ ).

### 12.2.5.3 Diffúziókontrollált heterogén reakció kinetikája

A kémiai átalakulások igen jelentős hányadánál a reaktánsok, a köztermékek, illetve a végtermékek nincsenek egyazon fázisban. Gondoljunk például a fémek oxidációjára, vagy savakban (lúgokban) történő oldódására. Az ilyen a heterogén folyamatoknál a kémiai átalakulás a fázisok érintkezésénél, a határfelületen játszódik le. A heterogén kémiai folyamat olyan többlépéses sorozatos (konszekutív) reakciónak tekinthető, amelyben a főbb lépések a következők:

- A reagáló anyagoknak diffúzióval vagy konvekcióval kell eljutni a reakció zónába, a fázisok határfelületére.
- A határfelületen végbemegy a kémiai átalakulás.
- A reakciótermékeknek el kell távozni a felületről valamelyik fázis (általában a fluid fázis) belseje felé. Új fázis keletkezése esetén, a fázis mennyisége (kiterjedése) növekszik.

A folyamat bruttó sebességét a fenti részfolyamatok közül a leglassúbb határozza meg. Ez lehet a diffúzió, de a kémiai reakció is. A folyamat kinetikáját meghatározza a határréteg geometriája. Példaként vizsgáljunk meg sík felületen lejátszódó diffúziókontrollált kémiai reakció (oxidáció). A kémiai reakció a levegő - fém határfelületen kezdődik meg, majd a kialakuló oxidréteg ellenére is folytatódik tovább. A modell a 12.2.29. ábrán látható. Az oxigén molekuláknak át kell diffundálniuk az  $x$  irányban egyre vastagodó oxidrétegen, hogy eljussanak a fémhez. Az oxidációsebesség meghatározó folyamata a diffúzió.



12.2.29. ábra: Sík fémleap diffúziókontrollált oxidációja

Jellemezzük a kinetikát az oxidréteg  $x$  vastagságának időbeli változásával, az  $x(t)$  függvénnyel. A határrétegben csak annyi oxigén reagálhat el, amennyit a diffúzió "odaszállít". Ez Fick I. törvénye szerint:

$$\frac{dn}{dt} = -A_s D \frac{dc}{dx} \quad (12.2.217)$$

ahol  $n$  jelenti az elreagált oxigén móljait,  $D$  az oxigén diffúziós együtthatója a reaktív zónában és  $A_s$  a fémfelület nagysága. Jelöljük az oxigén koncentrációját az oxidréteg levegővel érintkező részén  $c_\infty$ -el, a fémmel érintkező részén pedig  $c_o$ -al. Mindkét mennyiséget időben állandónak tekinthetjük. Stacionárius állapotban a koncentráció-gradiens helyett írhatjuk, hogy

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_o - c_\infty}{x} \quad (12.2.218)$$

Az oxigén fogyása és a réteg vastagodása nem független folyamatok. Ahogy fogy az oxigén, úgy vastagodik az oxidréteg. Ha az oxidréteg kiterjedése csak  $x$  irányban változik, akkor írhatjuk, hogy  $dn = -k A_s dx$ , ahol a  $k > 0$  arányossági tényező tartalmazza a reakció sztöchiometriai együtthatóját, valamint a réteg sűrűségét. Az oxidréteg vastagságának időbeli változása:

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{k A_s} \frac{dn}{dt} \quad (12.2.219)$$

Felhasználva a (12.2.177)-es összefüggést a réteg vastagodásának kinetikája

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D}{k} \cdot \frac{c_\infty - c_o}{x} \quad (12.2.220)$$

A  $t = 0$  és az  $x = 0$  kezdeti feltételek figyelembevételével az integrálás után kapjuk, hogy

$$x(t) = \sqrt{\frac{2D}{k} (c_\infty - c_o) \cdot t} \quad (12.2.221)$$

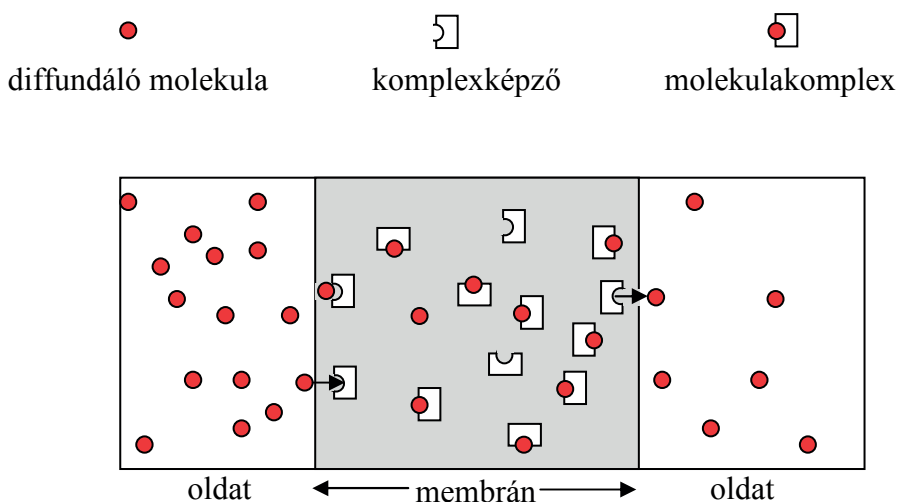
Az oxidréteg vastagsága az idő négyzetgyökével arányosan növekszik.

#### 12.2.5.4 Gyors diffúzió membránban

Gyakran előforduló kísérleti tapasztalat, hogy membránban lejátszódó diffúzió sebessége sokkal nagyobb annál, amit oldat fázisban észlelünk. E gyors diffúziót a **facilitált (gyorsított) diffúciónak** nevezzük.

A főként membránokban lejátszódó anyag transzport során a diffundáló molekulát molekula-komplex viszi át a nagyobb koncentrációjú helyről a kisebb koncentrációjú helyre. Példaként vegyünk olyan esetet, amikor a membrán és a vele érintkező folyadék polaritása jelentősen különbözik. Ilyen esettel állunk szemben, amikor például vizes oldatból glükóz diffundál lipid membránon keresztül. A glükóz nem oldódik a lipid membrán apoláris közegében. Így a 12.2.2.1 fejezetben leírt okok miatt a membránban nem alakulhat ki jelentős hajtóerőhöz szükséges koncentráció-gradiens, ahogy azt a 12.2.31-es A ábra is mutatja. A rossz oldhatóság miatt a glükóz molekula áthatolása a membránon reménytelenül hosszú időt vesz igénybe.

Ha azonban a membrán tartalmaz olyan mozgékony komponenseket, amelyek a glükóz molekuláival jól oldódó komplexeket képeznek, akkor a transzport folyamat mérhető sebességgel játszódik le. A glükóz esetében a komplex-képző molekula a glükóz permeáz nevű fehérje. A gyorsított diffúzió általános mechanizmusát a 12.2.30. ábra szemlélteti. Ezen az alábbi jelöléseket használjuk.



**12.2.30. ábra:** A gyorsított diffúzió modellje

A gyorsított diffúzió valójában kémiai reakcióval kapcsolt transzportfolyamat. A kémia reakció eredményeképpen a membránban nem-, vagy csak igen rosszul oldódó komponenst molekula-komplex formájában viesszük oldatba.

Jelöljük *D*-vel a vizes oldatban lévő, de a membránban nem oldódó diffundáló komponenst, *H*-val pedig a membránban lévő „hordozó” molekulát. Ez utóbbi, hidrofób jellegénél fogva nem hagyhatja el a membrán apoláris közegét. A membrán és a vizes oldat érintkezésénél lejátszódik az alábbi átalakulás:



A diffundáló és a hordozó molekulák találkozása a membránban oldódó  $DH$ -jelű molekula-komplext eredményezi.

Vizsgáljuk meg a membránban az  $x$ -irányú stacionárius anyagtranszportot. Jelölje  $c_d$  a diffundáló  $D$  jelű molekulák,  $c_h$  a komplexképző  $H$  jelű hordozó molekulák, valamint  $c_{dh}$  a  $DH$  jelű komplex molekulák koncentrációját.

Ha a membrán bal oldalán az oldatfázis érintkezésénél ( $x=0$ ) gyorsan beáll a (12.2.222)-es kémiai egyensúly, akkor a komplex koncentrációja a felületen kifejezhető a kémiai reakció  $K_k$  egyensúlyi állandójával, valamint a koncentrációkkal:

$$c_{dh}(x=0) = K_k \cdot c_d(x=0) \cdot c_h(x=0) \quad (12.2.223)$$

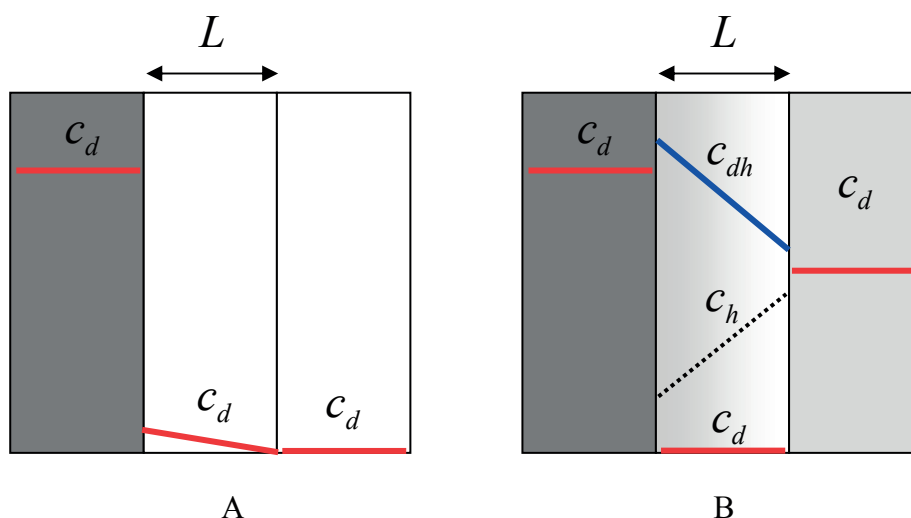
A membránban a  $D$  komponens csak  $DH$  komplex formájában található meg. Ez a komponens diffundál át a membránon és a membrán másik oldalán ( $x=L$ ) a koncentráció  $c_{dh}(x=L)$ . Stacionárius esetben a koncentráció gradiens:

$$\nabla c_{dh} = \frac{c_{dh}(x=L) - c_{dh}(x=0)}{L} \quad (12.2.224)$$

A komplex membránbeli koncentrációjának eloszlása a 12.2.44-es egyenlet alapján:

$$c_{dh}(x) = -\frac{c_{dh}(x=0) - c_{dh}(x=L)}{L} x + c_{dh}(x=0) \quad (12.2.225)$$

A membrán másik oldalán ( $x \geq L$ ) lévő vizes oldatban nincs hordozó molekula, így a (12.2.222)-es egyensúly a diffundáló komponens keletkezése irányába tolódik el. Ezt mutatja a 12.2.31. B ábra.



**12.2.31. ábra:** Koncentráció eloszlás eltérő polaritású oldat és membrán között „normál” és a gyorsított diffúzió esetén.



***Jean-Baptiste-Joseph Fourier(1768-1830) francia matematikus***

*Joseph Fourier szegény sorsú családból származott. Már 14 éves korától kezdve rendkívüli érdeklődést mutatott a matematika iránt. Tehetségének kibontakozását a francia forradalom, majd Napóleon segítette. Mind a matematika, mind a fizika történetében Fourier vizsgálatai alapvető jelentőségűek. Megalkotta a matematikának egy külön ágát, a Fourier-sorok elméletét. 1807-ben kezdte el a hővezetéssel kapcsolatos vizsgálatait, de dolgozatát szigorú bírálói – Lagrange, Laplace és Legendre – közlésre nem javasolták. Eredményeit 1822-ben megjelent „Théorie analytique de la chaleur” című könyvében foglalta össze.*



## 12.3 A BELSŐ ENERGIA TRANSPORTJA

A továbbiakban a belső energia transzportját vizsgáljuk. Ez a jelenség bonyolultabb a komponens taranszportnál, mivel a belső energia (hő) áramlásának nem csak konduktív és konvektív módja van. Az energia terjedhet **sugárzással** is.

A hővezetésnél a melegebb helyen lévő, jóval intenzívebb mozgást végző molekulák ütközések sorozatán keresztül adják át energiájukat a hidegebb helyen lévő, lomhább mozgású részecskéknél. Látni fogjuk, hogy a hővezetés a diffúzióhoz hasonló törvényekkel írható le.

A konvekcióval történő hőáramlás rendkívül bonyolult folyamatok összessége. Ennél az esetről az energiát a részecskék szállítják. Hőmérséklet különbség hatására az eltérő sűrűségű mozgékony fázisoknál megindul az anyagtranszport. A meleg levegő felszáll, a hidegebb pedig leszáll cirkuláris áramlásokat indítván el. A konvektív hőáramlás leírását megnehezíti az a tény, hogy az áramlás a hőmérséklet eloszlástól függ, amit azonban maga az áramlás is befolyásol. Igen gyakran alakul ki káotikus áramlás, **turbulencia**.

A hőkonvekció egyik legegyszerűbb esete, amikor szilárd felület adja át energiáját a vele érintkező áramló folyadéknak, vagy gáznak. Ha a szilárd test hőmérséklete  $T_s$  és a folyadék, vagy gáz hőmérséklete  $T_L$ , akkor a  $q_k$  konvektív hőáramsűrűség a hőmérséklet különbséggel arányos:

$$q_k = h_k (T_s - T_L) \quad (12.3.1)$$

Ahol a  $h_k$  a **konvektív hőátadási tényező**, amelynek értéke függ az áramlási viszonyoktól, a felület geometriájától és anyagi tulajdonságoktól. Szilárd/folyadék konvektív hőátadáshoz nagyobb hőátadási tényező tartozik, mind a szilárd/gáz esethez.

Két fajta konvektív hőátadási mechanizmust különböztettünk meg. Az első esetben a fluid fázis áramlását csak a hőmérsékletváltozással kapcsolatos sűrűségváltozás hozza létre. Pl. a folyadék sűrűsége a hőmérséklet növelésével csökken, aminek következtében a folyadék réteg felemelkedik. Ehhez az esethez 5 és 15  $W/m^2K$  közötti konvektív hőátadási tényező tartozik. Ha a szilárd testtel érintkező folyadék áramlásáért külső mechanikai hatás felelős, akkor a konvektív hőátadási tényező értéke jóval nagyobb, elérheti a 250  $W/m^2K$ -es értéket is.

A belső energia sugárzással is terjedhet. Megfigyelhetjük, hogy napsütésben egy szilárd test hőmérséklete jóval a környezet hőmérséklete fölé emelkedhet. Az energia ilyen fajta transzportja nem igényel közeget. A sugárzásos energia transzportja vákuumban is lejátszódik.

A sugárzással kapcsolatos  $q_r$  hőáramsűrűség nem a hőmérsékletek különbségétől, hanem a a hőmérsékletek negyedik hatványának különbségétől függ:

$$q_r = \varepsilon \sigma (T_s^4 - T_k^4) \quad (12.3.2)$$

Ahol  $T_k$  a környezet hőmérséklete,  $\varepsilon$  dimenzió mentes egynél kisebb értékű **emittivitás** és  $\sigma$  a **Stefan-Boltzmann állandó**, amelynek értéke  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} W/m^2K^4$ .

### 12.3.1 Hővezetés

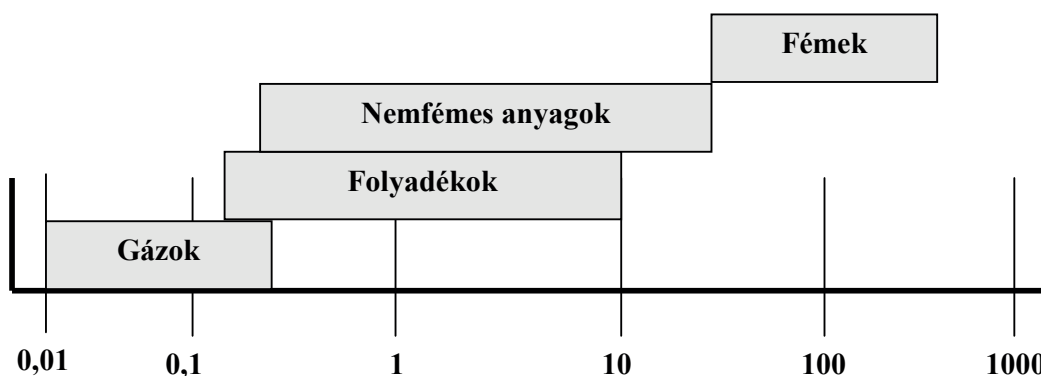
Hővezetésnek olyan transzportfolyamatot nevezünk, amelynek során hőmérsékleti inhomogenitás hatására az energia áramlása indul meg. A melegebb helyen lévő, jóval intenzívebb mozgást végző molekulák ütközések sorozatán keresztül adják át energiájukat a hidegebb helyen lévő, lomhább mozgású részecskéknél. Látni fogjuk, hogy a hővezetés a diffúzióhoz hasonló törvényekkel írható le.

A belsőenergia (hő) a magasabb hőmérsékletű helyről az alacsonyabb hőmérsékletű hely irányába áramlik. Az áramlás hajtóereje a hőmérséklet gradiense. Az energiaáram-sűrűsége (hőáram-sűrűsége) a hőmérsékletgradienssel arányos:

$$j_u = L_u \nabla T = -\lambda \nabla T \quad (12.3.3)$$

ahol az  $L_u$  vezetési tényező (transzport együttható) negatívját **hővezetési tényezőnek** nevezzük:  $L_u = -\lambda$ . A (12.3.3)-as egyenlet a **hővezetés Fourier-féle egyenlete**.

A  $\lambda$  hővezetési tényező értéke nagymértékben függ az anyagi minőségtől és a hőmérséklettől. Különböző anyagokra jellemző hővezetési tényező  $W/m \cdot K$  egységben kifejezett értékét a 12.3.1. ábra mutatja.



**12.3.1 ábra:** Különböző anyagok hővezetési tényezője  $W/m \cdot K$ -egységben.

Az ábra mutatja, hogy fémekhez nagy, míg gázokhoz (és hőszigetelő anyagokhoz) kis hővezetési tényező tartozik.

A hőmérséklet-eloszlás meghatározása érdekében alkalmazzuk az általános transzportegyenletet. Jelöljük a belső energia sűrűségét  $u$ -val. Ekkor a belső energia áramlására írhatjuk, hogy:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot (-\lambda \nabla T) = \lambda \nabla^2 T \quad (12.3.4)$$

Megjegyezzük, hogy a fenti transzportegyenletben feltételeztük, hogy a hővezetési tényező független a helytől. A belső energia sűrűségét kifejezhetjük a  $c_v$  fajhővel és a  $\rho_M$  tömegsűrűséggel.

$$du = \rho_M c_v dT \quad (12.3.5)$$

A mérlegegyenlet bal oldala tehát:

$$\rho_M c_v \frac{dT}{dt} \quad (12.3.6)$$

A fenti egyenletek összevonásával, megkaphatjuk a hővezetés általános **Fourier-féle egyenletét**:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \nabla^2 T \quad (12.3.7)$$

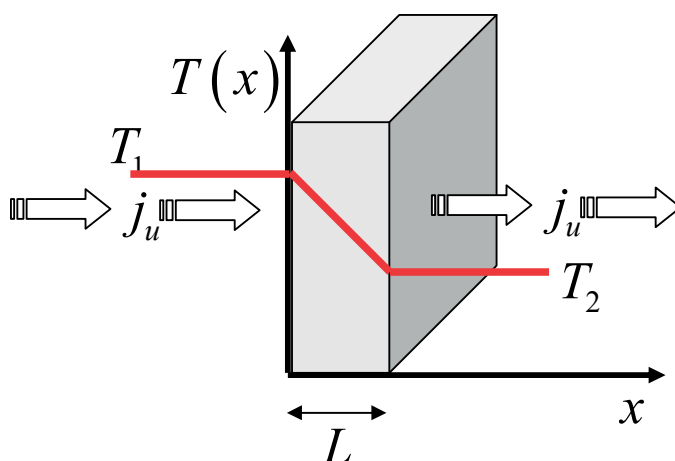
ahol

$$a = \frac{\lambda}{\rho_M c_v} \quad (12.3.8)$$

az ún. **hőmérsékleti vezetési tényező**.

Vegyük észre a diffúziós és hővezetési egyenletek formai hasonlóságát! Ez azt jelenti számunkra, hogy a diffúziónál megtanultakat "csak" le kell fordítani a hővezetés nyelvére. Ha a Fick II. differenciálegyenletében a koncentrációt a hőmérsékletre, a diffúziós együtthatót pedig a hőmérsékleti vezetési tényezőre cseréljük ki, megkapjuk a Fourier féle hővezetési egyenletet. Ezen analógia a differenciálegyenletek megoldásában is megmutatkozik. Például stacionárius esetben ( $j_u = \text{állandó}$ ) egyirányú hővezetésnél a két eltérő hőmérsékletű rész között a hőmérséklet lineárisan változik a hely függvényében. A (12.2.40)-es koncentráció eloszlás analógiájára megadhatjuk a 12.3.1. ábrán látható hőmérséklet-eloszlás  $T(x)$  függvényét:

$$T(x) = -\frac{T_1 - T_2}{L}x + T_1 \quad (12.3.9)$$



**12.3.1 ábra:** Stacionárius hőáramhoz tartozó hőmérséklet-eloszlás

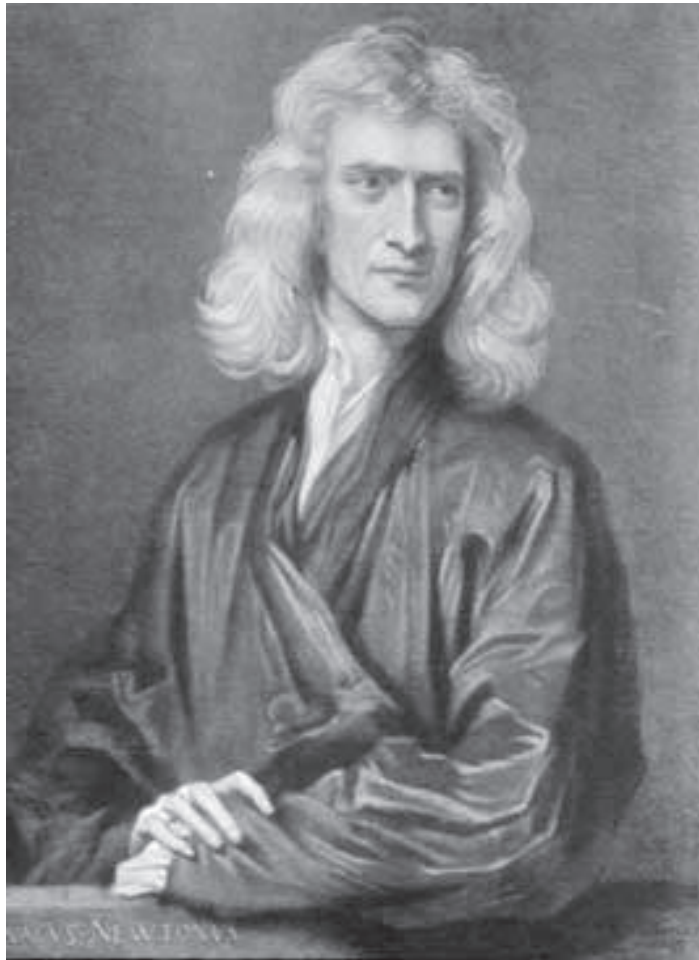
Hasonló módon megadhatjuk a stacionárius radiális és hengerszimmetrikus hőmérséklet-eloszlást. A (12.2.50)-es összefüggés alapján írhatjuk, hogy radiális esetben a hőmérséklet-eloszlás:

$$T(r) = k_1 + \frac{k_2}{r} \quad (12.3.10)$$

Hengerszimmetrikus esethez tartozó  $T(r)$  függvény:

$$T(r) = k_1 + k_2 \ln r \quad (12.3.11)$$

A  $k_1$  és  $k_2$  konstansok értékét a peremfeltételek segítségével határozhatjuk meg.

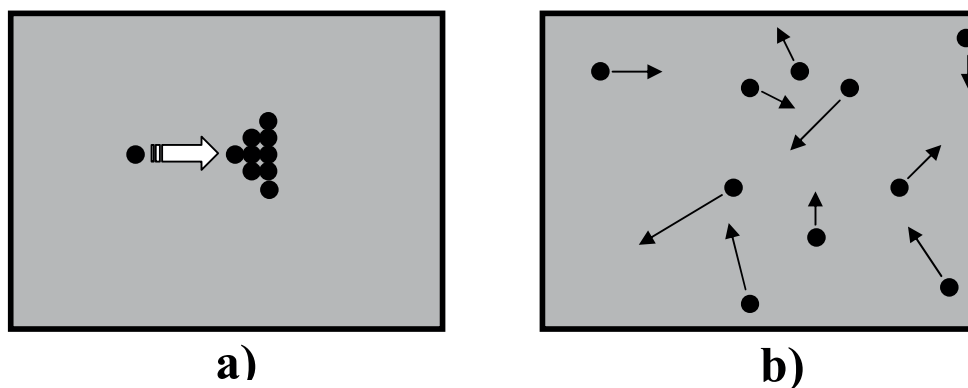


### ***Sir Isac Newton (1642-1727)***

*Angol fizikus és matematikus. 1666-ban Cambridge-ben a matematika professzora, majd 1696-tól a pénzverde felügyelője, majd vezetője. Felállította a gravitáció törvényét és a róla elnevezett mechanikai törvényeket. Tanulmányozta a fény természetét (Newton gyűrűk) és megszerkesztette az első tükrös távcsövet. A differenciálszámítás kidolgozásában alapvető érdemeket szerzett. Mozgó folyadékokban fellépő nyíróerőkre vonatkozóan 1667-ben Newton állított fel alapvető összefüggést. Megállapította, hogy áramlás során a folyadékmolekulák között fellépő belső súrlódás legyőzésére erőt kell kifejteni. Ezt az összefüggést ma Newton féle viszkozitási törvénynek nevezzük.*

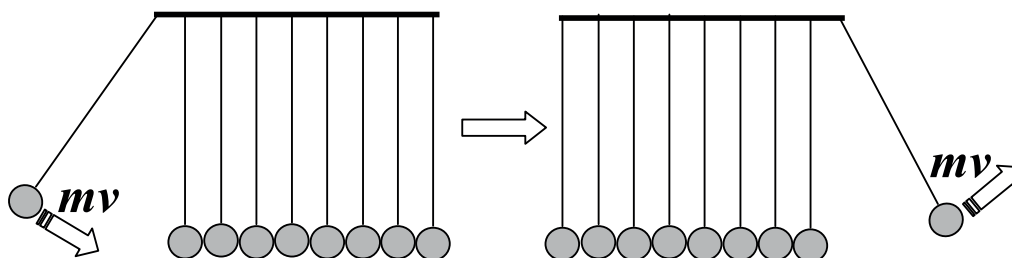
## 12.4 AZ IMPULZUSTRANSZPORT AVAGY FOLYADÉKOK ÉS GÁZOK ÁRAMLÁSA

Az impulzus olyan extenzív mennyiség, amely fluid rendszerek (gázok és folyadékok) áramlási tulajdonságainak értelmezésénél játszik alapvető szerepet. Mivel az impulzus a tömeg és a sebesség szorzata, ebből következik, hogy mozgó részecskék impulzust szállítanak. Az impulzus a belső energia áramához hasonlóan a molekulákkal együtt, de azok mozgásától függetlenül is áramolhat. Ennek megfelelően az impulzus áramlása két részből tevődik össze: a konvektív és a konduktív áramlásból. Egyensúlyban a molekulák a tér minden irányában azonos valószínűséggel mozognak el, így a teljes rendszernek nincs eredő impulzusa. Gázok és folyadékok áramlása együtt jár az impulzus áramlásával, ezért ezt csak külső erők fenntartásával lehet elérni. A **konvektív vagy áramlásos impulzustranszportot** a 12.4.1. ábrával szemléltetjük. Képzeljük el azt, hogy a biliárdasztalon nyugalomban lévő golyókat egy  $m$  tömegű,  $v$  sebességgel mozgó golyóval eltaláljuk. Az ütközés előtt az összimpulzus  $mv$  volt, mivel a többi golyó állt, így ezeknek nincs impulzusa. A jól sikerült találat után a golyók szanaszét repülnek minden irányba. Mivel az impulzus megmaradó mennyiség, ezért a találat után a mozgó golyók megosztóznak az  $mv$  nagyságú impulzuson és annak rájuk eső részét magukkal viszik.



**12.4.1. ábra:** A konvektív impulzustranszport szemléltetése  
a) ütközés előtt, b) ütközés után. A nyilak a sebességvektorokat jelölik

A **konduktív vagy vezetékes impulzustranszport** nem jár együtt makroszkopikus mozgással. Ezt szemlélteti a 12.4.2. ábra, ahol egymás mellé, egyvonalban, szorosan érintkezve felfüggesztett több fémgolyó látható.



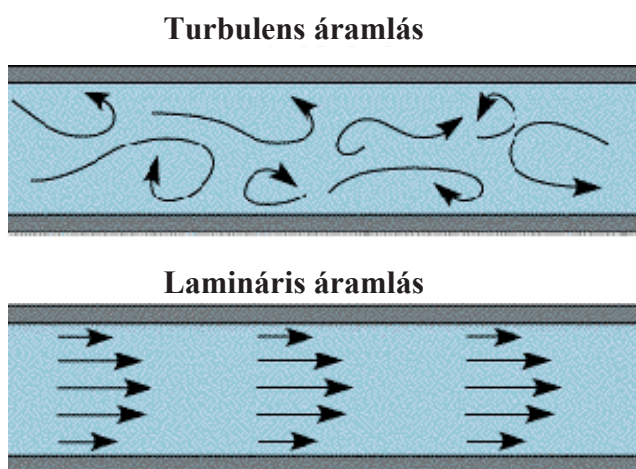
**12.4.2 ábra:** A konduktív impulzustranszport szemléltetése

A  $t$  időpillanatban a golyósor jobb oldalán lévő golyó helyzetének kimozdításával, majd elengedésével megütjük a golyósort. Az ütés során a kimozdított golyó  $mv$  nagyságú impulzust ad át a szomszédos golyónak. Ennek helyzete nem változik meg, sőt a többi golyóé sem! Amit megfigyelhetünk az az, hogy igen rövid  $\Delta t$  idő múlva a bal oldali utolsó golyó balra kibillen. Az impulzus tehát az "álló golyókon" át terjed, ebben az esetben balról jobbra.

A fenti két példa az impulzus terjedésének két olyan esetét mutatja, amely molekuláris szinten is megvalósul. Folyadékokban és gázokban a folyton mozgó molekulák impulzust szállítanak. Ütközéskor pedig impulzust adnak át. Az impulzusáram nagysága és típusa nagymértékben meghatározza az áramlási tulajdonságokat. Ha csak a konvektív impulzusáramot vesszük figyelembe, azaz eltekintünk az energiadisszipációtól, ami mozgó fluid fázisokban a molekulák között ható belső súrlódás és a különböző részek közötti hőcsere miatt mindig felléphet, valamint ha feltételezzük, hogy a vizsgált rendszer összenyomhatatlan, akkor az ún. **ideális áramlás**hoz jutunk. Reális rendszereknél azonban mindig figyelembe kell venni a az energiadisszipáció mértékét, a **viszkozitást**.

Makroszkopikus megközelítésben kétféle áramlást különböztethetünk meg: **lamináris- és turbulens áramlást**.

A lamináris, vagy réteges áramlás a fluid rendszer olyan mozgása, amelyben a mozgó közeg egymással párhuzamos vékony rétegekre osztható, és ezek a rétegek akkor sem keverednek egymással, ha sebességük különböző. Csőekben végbemenő áramlásnál a fallal érintkező vékony réteg sebessége nulla, attól távolodva az áramlási sebesség növekszik. A sebesség a tengely mentén a legnagyobb (lásd 12.4.x fejezet). Az erekben a vér áramlása egészséges körülmények között lamináris.



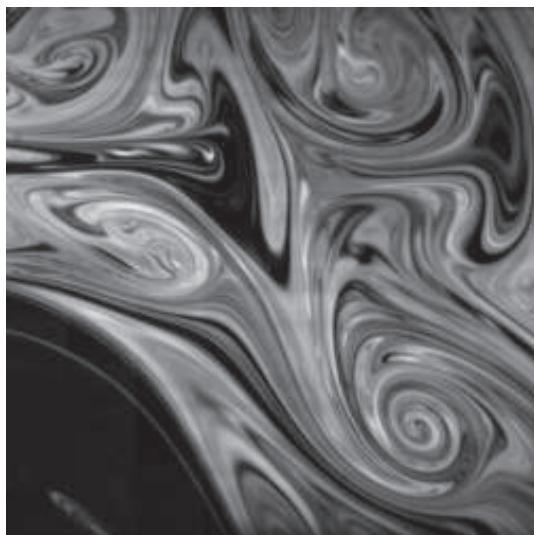
**12.4.3 ábra:** A lamináris és a turbulens áramlás csőben

Ha a csőben az átlagos áramlási sebességet növeljük, akkor egy „kritikus,” átlagsebességnél megváltozik az áramlás jellege. Nagyobb sebességeknél örvényképződés lép fel, az áramlás turbulenssé válik. Ez a  $v_{kr}$  kritikus sebesség a fluidum  $\eta$  viszkozitásától,  $\rho$  sűrűségétől, valamint a cső  $d$  átmérőjétől az alábbi módon függ:

$$v_{kr} = R_e \cdot \frac{\eta}{\rho \cdot d} \quad (12.4.1)$$

Ahol a dimenzió mentes  $R_e$  tényező a **Reynolds szám**<sup>1</sup>. Folyadékoknak sima falú csőben történő áramlása esetén  $R_e = 2300$ . Például a szobahőmérsékletű víz áramlása 1 mm sugarú csőben 127 cm/s alatt lamináris, ennél nagyobb sebességeknél már turbulens.

Turbulens áramlásnál a fluid fázis rétegei nem egymással párhuzamosan, hanem különböző görbületes sugarú pályákon mozognak. Ezek az örvények egyre kisebb sugarú örvényekre bomlanak, majd kinetikus energiájukat elvesztvén a közeg belső energiáját növelik. A légkörben csaknem minden áramlás turbulens, ami megnehezíti a megbízható időjárás előrejelzést.



**12.4.4 ábra:** Turbulens áramlás folyadékban

Folyadékok és gázok áramlási tulajdonságainak megértése és leírása elképzelhetetlen az impulzustranszport törvényeinek ismerete nélkül. Ez teszi lehetővé ugyanis, azt hogy különböző geometriai körülményeknél határozzuk meg az áramló anyag sebességeloszlását, az átlagos áramlási sebességet, a térfogatáramot, az áramlás során fellépő nyíróerőket, valamint ezek kapcsolatát az áramlást előidéző hatásokkal. A további fejezetekben a lamináris áramlás törvényszerűségeit vizsgáljuk.

---

<sup>1</sup> Reynolds Osborn (1842-1912) angol matemaikus és fizikus. Sokoldalú tevékenysége kiterjedt a felhők elektromos tulajdonságaira, esőcseppek képződésére, folyadékok és gázok áramlására, valamint a termodinamikára. Különösen a viszkozus folyadékokkal kapcsolatos kísérletei tették híressé.



### 12.4.1 Az ideális, surlódásmentes áramlás

Ideális, surlódásmentes áramlás során nincs energiaveszteség. A befektetett mechanikai energia teljes egészében a mozgatandó közeg kinetikus energiáját növeli. Képzeljük el, hogy egy változó keresztmetszetű csőben folyadék áramlik vízszintesen, a koordináta rendszer  $x$ - tengelyének irányban. Ezt az áramlást csak úgy tudjuk fenntartani, ha a cső két vége között nyomáskülönbséget hozunk létre. A folyadék a nagyobb nyomású helyről a kisebb irányába folyik. Tételezzük fel, hogy az áramlás során a folyadék sűrűsége nem változik, azaz nem következik be a folyadék számottevő tágulása, vagy összenyomódása. Ebből következik, hogy a nagyobb keresztmetszetű helyen másodpercenként áthaladó folyadék mennyisége szükségképpen meg kell hogy egyezzen a kisebb keresztmetszetű helyen átfolyó folyadék mennyiségével.

$$v_{x,1} \cdot A_1 = v_{x,2} \cdot A_2 \quad (12.4.2)$$

ahol  $v_{x,1}$  az  $A_1$  keresztmetszetű helyhez tartozó  $x$ -irányú lokális áramlási sebesség,  $v_{x,2}$  és  $A_2$  jelentése hasonló. A (12.4.2)-es összefüggésből következik, hogy a folyadéknak fel kell gyorsulnia a szűkebb keresztmetszetű részben. Hasonlóan, ha a folyadék eléri a tágabb csőszakaszt, akkor lelassul. A gyorsulás, illetve a lassulás arra utal, hogy az áramlás irányában olyan erőnek (vagy nyomásnak) kell hatni, ami felelős az áramlási sebesség változásáért. Ebben az esetben az impulzus csak az áramlás irányában halad, merőleges komponense nincs. Az  $x$ -irányú impulzusáram sűrűséget jelöljük  $j_x$ -el. Ennek értéke kifejezhető a  $\rho \cdot v_x$  impulzussűrűség és a  $v_x$  áramlási sebesség szorzatával.

$$j_x(x) = \rho \cdot v_x^2 \quad (12.4.3)$$

Vegyük észre, hogy az impulzusáram sűrűség az egységnyi térfogatú folyadék kinetikus energiájának kétszerese.

Az ideális folyadék a mozgatásához szükséges energiát teljes egészében megőrzi, az energia nem disszipálódik, azaz nem lép fel energiaveszteség. Ezt fogalmazza meg a Bernoulli törvény, amelynek általános alakja a következő:

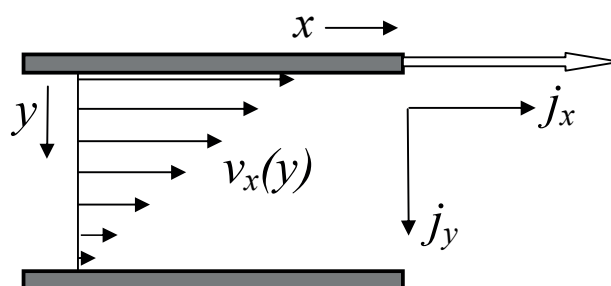
$$p + \frac{1}{2} \rho v_x^2 + \rho gh = \text{állandó} \quad (12.4.4)$$

A fenti egyenletben szereplő  $\rho gh$  mennyiség a gravitációs erő munkáját tartalmazza abban az esetben, ha a cső nem vízszintes ( $g$  a nehézségi gyorsulás).

Az ideális folyadéknál nem beszélhetünk a disszipált energiával kapcsolatos viszkozitásról. Valójában az ideális folyadék koncepció olyan nem létező határeset, amelyet a kismolekulájú folyadékok és gázok bizonyos körülmények között megközelíthetnek, de soha el nem érhetnek.

### 12.4.2 Az áramlási viszonyok lokális jellemzése

Súrlódásmentes folyadékban minden egyes réteg azonos módon mozog, tehát az egyes rétegek elmozdulása nem függ a helytől. A valóságban azonban az egymás melletti rétegek, az intermolekuláris kölcsönhatások áramlást fékező hatása miatt, nem egyformán mozognak. A falhoz közeli rétegek mozgása lassabb, a faltól távoliaké pedig gyorsabb. Az áramlási viszonyok jellemzésére vezessük be az  $u_x$  elmozdulásvektort. Képzeljünk el két egymással párhuzamos síklapot (12.4.3 ábra). Közöttük legyen gáz, vagy folyadék. A felső lapot mozgassuk állandó sebességgel az  $x$ -tengely irányában. A felső lap közvetlen közelében lévő molekulákat a mozgó lap a vonzó intermolekuláris kölcsönhatások miatt magával viszi. Ezek a molekulák az  $x$ -irányban sodorják a felülettől távolabb levő szomszédjaikat. Ezt a hatást **belső súrlódásnak** nevezzük.



12.4.5 ábra: Fluidum réteges deformációja mozgó és nyugvó lapok között.

A belső súrlódás miatt **nyíróerő** lép fel, amelyek a  $x$ -tengely irányú mozgást idéznek elő, az alsó lap felé csökkenő sebességgel. A nyíróerők sebességjáruléka tehát a felső laptól az alsó felé haladva fokozatosan csökken, az alsó lapnál zérussá válik. Az  $x$ -irányú  $v_x$  áramlási sebesség nagysága az  $y$  irány mentén változik. Ezzel együtt változik az elmozdulásvektor is a mozgásra merőleges irányban. E változás mértékét jellemezhetjük  $\gamma$  deformációval, amelyet az  $u_x$  elmozdulásvektorok gradienseként definiálunk:

$$\gamma = \frac{du_x}{dy} \quad (12.4.5)$$

A deformáció időbeli változásának leírására vezessük be a deformációsebességet:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{du_x}{dy} \quad (12.4.6)$$

A fenti összefüggés jobb oldalán a deriválás sorrendje felcserélhető.

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{du_x}{dy} \right) = \frac{d}{dy} \left( \frac{du_x}{dt} \right) \quad (12.4.7)$$

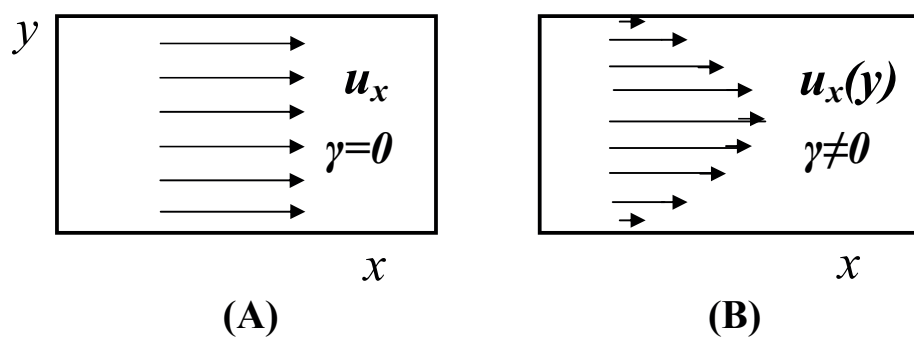
Az elmozdulás időbeli változása a  $v_x$  deformációsebesség.

$$v_x = \left( \frac{du_x}{dt} \right) \quad (12.4.8)$$

A fenti két egyenlet összevonásával kapjuk, hogy

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{d}{dy} \left( \frac{du_x}{dt} \right) = \frac{dv_x}{dy} \quad (12.4.9)$$

Ebből következik, hogy deformáció-sebesség megegyezik a sebesség gradienssel.  
Súrlódásmentes folyadéknál nem lép fel deformáció ezért  $\gamma = 0$ .



**12.4.6 ábra:** Az elmozdulásvektor az ideális (súrlódásmentes) (A) és reális (B) fluidumban.

### 12.4.3 A belső súrlódás

Fogalmazzuk meg az impulzusáram-sűrűség és a hajtóerő kapcsolatát. Ehhez azonban először tudnunk kell, hogy milyen intenzív jellegű mennyiség tartozik az extenzív jellegű impulzushoz. Termodinamikai tanulmányaink során megtanultuk, hogy az energia valamely  $E$  extenzív mennyiség szerinti deriváltja éppen a hozzá tartozó  $y$  intenzív mennyiséget adja meg. Ebben az esetben az energia a kinetikus energiát jelenti, az extenzív mennyiség pedig az impulzus. Az impulzus változással kapcsolatos intenzív mennyiséget, tehát az alábbi derivált adja meg:

$$y_i = \frac{\partial E_{kin}}{\partial (m \cdot v_x)} = \frac{\partial \left( \frac{m \cdot v_x^2}{2} \right)}{\partial (m \cdot v_x)} = v_x \quad (12.4.10)$$

A fenti összefüggésből kiolvasható, hogy az **impulzushoz tartozó jellemző intenzív mennyiség az áramlási sebesség**. Az impulzus konduktív áramsűrűsége az 12.1 fejezetben leírtak szerint egy anyagi állandó és a sebesség gradiensének szorzataként adható meg:

$$j_i = -\eta \nabla v_x = -\eta \frac{dv_x}{dy} \quad (12.4.11)$$

ahol az  $\eta$  transzportegyütthatót **dinamikai viszkozitásnak** nevezzük. A negatív előjel arra utal, hogy az impulzus a nagyobb sebességű helyről áramlik a kisebb sebességű felé.

Vizsgáljuk meg, hogy mi a szemléletes jelentése az impulzusáram-sűrűségnek. Ha az impulzusáram-sűrűséget megszorozzuk az áramlási síkban fekvő  $A_s$  nagyságú felülettel, akkor az impulzusáramot kapjuk:

$$\frac{dI}{dt} = j_i \cdot A_s \quad (12.4.12)$$

Az impulzusmegmaradás tétele azt fejezi ki, hogy egy adott térrész impulzusának időbeli változása egyenlő a térfogatban lévő anyagra ható erők  $f$  eredőjével (Newton II. törvénye):

$$j_i A_s = \frac{dI}{dt} = \frac{d(mv_x)}{dt} = m \cdot \frac{dv_x}{dt} = ma = f_x \quad (12.4.13)$$

A fenti összefüggésben  $a$  jelöli a gyorsulást és  $f_x$  azt a nyíróerőt, amely az egyes rétegek  $x$  irányú elmozdításához szükséges. Ha ennek az erőnek a negatívját elosztjuk az  $A_s$  nagyságú nyírásnak kitett felülettel, akkor éppen a  $\tau$  nyírófeszültséget kapjuk meg:

$$\tau = -f_x / A_s \quad (12.4.14)$$

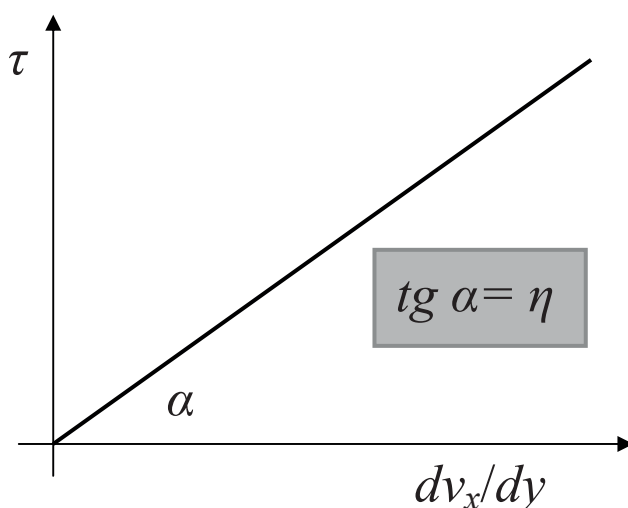
A fentiekből következik, hogy a **konvektív impulzusáram-sűrűség nem más, mint a nyírófeszültség**.

A (12.4.11)-es és (12.4.14)-es egyenletek alapján levonhatjuk azt a következtetést, hogy a nyírófeszültség arányos az áramlási sebesség inhomogenitásával és egy anyagi állandóval.

$$\tau = \eta \frac{dv_x}{dy} \quad (12.4.15)$$

Az arányossági tényező a **dinamikai viszkozitás** vagy **belső súrlódás**, amely a folyással szembeni ellenállás mértékét jellemzi. A (12.4.15)-ös egyenletet **Newton-féle viszkozitási törvénynek** nevezzük. Megjegyezzük, hogy a viszkozitás reciprokát **fluiditásnak** nevezik.

A viszkozitás dimenziója rögtön kiolvasható a (12.4.15)-ös egyenletből :  $N \cdot s / m^2$ , vagy másképpen  $Pa \cdot s$ . A viszkozitás régebbi egysége a Poise ( $P$ ) vagy a centipoise ( $cP$ ).  $1 P = 0,1 Pa \cdot s$ . Azokat a folyadékokat, amelyeknek viszkozitása nem függ a nyíróerők nagyságától **newtoni –folyadékoknak** nevezzük. Ha a (12.4.15)-ös egyenlet alapján ábrázoljuk a nyírófeszültséget a sebességgradiens függvényében, akkor az ún. **folyásgörbét** kapjuk. Newtoni folyadékok folyásgörbéje a 12.4.7. ábrán látható egyenes, melynek meredeksége a viszkozitás.



**12.4.7. ábra:** Newtoni folyadék folyásgörbéje

A köznap értelemben folyadékoknak tekintett anyagok viszkozitása több nagyságrendet ölel át. Ez a skála a kis viszkozitású vizet és a nagy viszkozitású bitument egyaránt tartalmazza. Az igen nagy viszkozitású bitumen észrevehető módon nem folyik. Nagy nyíróerő hatására azonban deformálódik. Kisebb nyírás hatása csak néhány hónap alatt következik be észlelhető folyás. Az említett példa jól szemlélteti azt, hogy a szilárd és folyékony anyagok között nem húzható egyértelmű határ. Az amorf szilárd anyag és a folyadék között nincs szerkezeti különbség. Megállapodás szerint folyadéknak nevezzük a  $0 < \eta < 10^3 Pa \cdot s$  viszkozitás tartományba eső anyagokat, míg szilárd testekre a  $\eta > 10^8 Pa \cdot s$  jellemző. Ez az önkényes besorolás széles intervallumot hagy a szilárd és a folyékony állapot között. Ennek az az oka, hogy a folyási tulajdonságok nem csak a hőmérséklettől, hanem a mechanikai igénybevétel sebességétől is függenek.

A folyási tulajdonságok jellemzésére gyakran használják a  $\nu$  **kinematikai viszkozitást**, ami a dinamikai viszkozitás és a folyadék sűrűségének hányadosa:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (12.4.16)$$

A kinematikai viszkozitás szokásos egysége:  $m^2 / s$ .

**12.1 Táblázat: Néhány anyag viszkozitása,  $mPa \cdot s$  egységben**

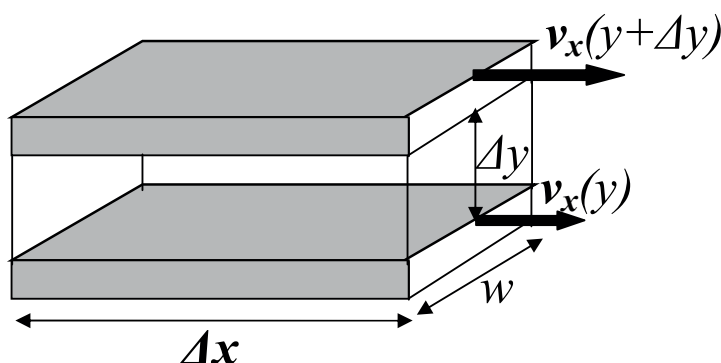
Anyag	Hőmérséklet	Viszkozitás
Levegő	18 °C	0,018
Víz	0 °C	1,8
Víz	20 °C	1
Víz	100 °C	0,28
Glicerín	20 °C	1500
Higany	20 °C	1,6
n-Pentán	20 °C	0,23
Argon	85 K	0,28
He <sup>4</sup>	4,2 K	0,033
Szuperfoly. He <sup>4</sup>	< 2,1 K	0
Üveg		> 10 <sup>15</sup>

A newton féle viszkozitási törvény azt mutatja, hogy lamináris áramlás esetén az egyes rétegek között, a belső súrlódás miatt ébredő nyíróerők és az áramlási sebességprofil szoros kapcsolatban állnak egymással. A továbbiakban sebességeloszlást, valamint a nyírófeszültség-eloszlást vizsgáljuk meg.

#### 12.4.4 Az áramlási sebességet meghatározó tényezők

Az előző fejezetekben beláttuk, hogy laminárisan áramló fluid rendszereknél az áramlási sebesség a belső surlódás miatt nem állandó, hanem az áramlás irányára merőlegesen változik. Az anyag- és impulzustranszport leírásánál nélkülözhetetlen az **áramlási sebességprofil**, a  $v_x(y)$  függvény, amely megadja hogyan változik a lineáris sebesség a hely függvényében.

Az egyszerűség kedvéért tekintsük két nyugalomban lévő párhuzamos síklap közé zárt folyadék, vagy gáz vízszintes (a gravitációs térnek legyen hatása)  $x$  irányú egyenletes (gyorsulás és lassulás mentes) áramlását. Tételezzük fel, hogy a mozgást az  $L$  hosszúságú,  $h$  magasságú és  $w$  mélységű rés végeinél  $\Delta P$  nagyságú, időben állandó nyomáskülönbséggel érjük el. Szemeljünk ki az oldalfalaktól távol két, a síklapokkal párhuzamos haladó  $\Delta x$  hosszúságú és egymástól  $\Delta y$  távolságra lévő réteget.



#### 12.4.8. ábra: Két áramló réteg mozgásának sematikus ábrázolása

Az egyik réteg mozogjon  $y$  magasságában, a másik pedig  $y + \Delta y$  távolságra az alsó síklaptól. Az  $y$  helyen mozgó rétegre a (12.4.15)-ös Newton féle viszkozitási törvénye alapján

$$f_x(y) = -\eta \cdot \Delta x \cdot w \cdot \left( \frac{dv_x(y)}{dy} \right) \quad (12.4.17)$$

nagyságú nyíróerő hat. A fenti erőt úgy kaptuk, hogy a nyírófeszültséget megszoroztuk a réteg  $\Delta x w$  nagyságú felületével. A másik rétegre ható erőt hasonlóan kapjuk:

$$f_x(y + \Delta y) = -\eta \cdot \Delta x \cdot w \cdot \left( \frac{dv_x(y + \Delta y)}{dy} \right) \quad (12.4.18)$$

A nyírás során a molekulák között fellépő belső surlódás legyőzésére erőt kell kifejteni. A surlódással kapcsolatos erő a két nyíróerő különbsége, amit kifejezhetünk a két sík végeinél ható  $\Delta P = P(x + \Delta x) - P(x)$  nagyságú nyomáskülönbség segítségével:

$$f_x(y + \Delta y) - f_x(y) = [P(x + \Delta x) - P(x)] \cdot w \cdot \Delta y \quad (12.4.19)$$

Fejezzük ki nyíróerőket a sebességgradienssel:

$$\eta \cdot \Delta x \cdot w \cdot \left( \frac{dv_x(y + \Delta y)}{dy} \right) - \eta \cdot \Delta x \cdot w \cdot \left( \frac{dv_x(y)}{dy} \right) = [P(x + \Delta x) - P(x)] \cdot w \cdot \Delta y \quad (12.4.20)$$

Rendezzük át a fenti egyenletet úgy, hogy a bal oldalon az áramlási sebesség  $y$  szerinti második differencia hányadosa, a jobb oldalon pedig a nyomás  $x$  szerint első differencia hányadosa legyen. Ekkor kapjuk, hogy

$$\eta \cdot \frac{\left( \frac{dv_x(y + \Delta y)}{dy} \right) - \left( \frac{dv_x(y)}{dy} \right)}{\Delta y} = \frac{[P(x + \Delta x) - P(x)]}{\Delta x} \quad (12.4.21)$$

Minden határon túli finomítás ( $\Delta y \rightarrow 0$  és  $\Delta x \rightarrow 0$ ) után az eredmény:

$$\eta \cdot \frac{\partial^2 v_x(y)}{\partial y^2} = \frac{\partial P(x)}{\partial x} \quad (12.4.22)$$

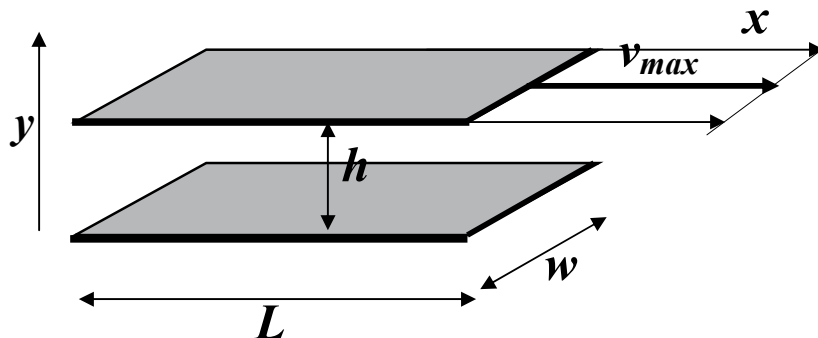
A fenti összefüggés a hidrodinamika **Navier-Stokes** féle egyenletének vízszintes irányú stacionárius áramlásra vonatkozó egyszerűsített alakja. Ennek levezetésekor feltételeztük, hogy az áramlás lamináris és a folyadék összenyomhatatlan. A fenti egyenlet bal oldalán az áramlási sebesség hely szerinti második deriváltja szerepel. Tudjuk, hogy a második derivált előjele a függvény homorú, vagy domború voltára utal. Ha a vízszintes rés jobb oldalán kisebb a nyomás, mint a bal oldalán, akkor a nyomásgradiens értéke negatív, a második derivált előjele úgyszintén. Ebből következik, hogy a sebességprofil az  $y$  tengelytől nézve homorú, azaz az áramlás balról jobbra, azaz a nagyobb nyomású helyről a kisebb felé történik. Az is kiolvasható a fenti egyenletből, ha nincs nyomásgradiens, akkor vagy nincs áramlás, vagy az áramlási sebesség a síkra merőleges irányban lineárisan változik.

A következőkben összenyomhatatlan folyadékok lamináris áramlásának néhány egyszerűbb, de gyakran előforduló esetét vizsgáljuk meg. Az áramlást az emozdulás  $x$  irányára merőlegesen mért  $v_x(y)$  áramlási sebesség-eloszlással jellemezzük. Ebből meghatározhatjuk a  $\bar{v}_x$  átlagsebességet, majd pedig az  $I_v$  térfogatáramot. Az adott helyhez tartozó nyírófeszültséget, vagy nyíróerőt is az áramlási profil segítségével határozhatjuk meg.



#### 12.4.4.1 Az áramlási sebesség egyenletesen mozgó és álló párhuzamos felületek között

Tekintsünk két vízszintes irányban párhuzamos, egymástól  $h$  távolságra lévő síklapot. Az alsó síklap helyzete legyen rögzített, a felső pedig mozogjon egyenletes  $v_{\max}$  sebességgel. Töltsük ki a két síklap közti teret folyadékkal. Az  $x$  és  $z$  tengelyeket a síkokkal párhuzamosan vesszük fel, úgy hogy az  $x$  tengely mutasson a felső sík elmozdulásának irányába. Legyen a síklapok hossza  $L$ ,  $z$ -irányú mérete pedig  $w$ .



#### 12.4.9. ábra: Egyenletesen mozgó síklappal előidézett áramlás.

A folyadékra most csak a mozgó és a nyugalomban lévő felületek hatnak. Ezek hatására a folyadék az  $x$  irányban áramlik. Az áramlás intenzitása az  $x$  tengely irányában mindenütt azonos. Ez a (12.4.22)-es összefüggés szerint azt jelenti, hogy a folyadék hidrosztatikai nyomása nem változik az  $x$  tengely mentén, azaz nincs nyomásgradiens. A folyadék sebessége csak az  $y$  irányban változik.

A  $v_x(y)$  sebességeloszlást a (12.4.22)-es Navier-Stokes egyenlet segítségével határozhatjuk meg:

$$\left( \frac{\partial^2 v_x(y)}{\partial y^2} \right) = 0 \quad (12.4.23)$$

A fenti egyenletből következik, hogy

$$\left( \frac{\partial v_x(y)}{\partial y} \right) = konst \quad (12.4.24)$$

azaz sebességeloszlás a folyadékban az  $y$ -tengely mentén lineáris:

$$v_x(y) = k_1 \cdot y + k_2 \quad (12.4.25)$$

ahol  $k_1$  és  $k_2$  állandók értékét a határfeltételek figyelembevételével határozhatjuk meg. Mivel a felső mozgó lapnál  $v_x(h) = v_{\max}$  és az alsó síklap felületén  $v_x(0) = 0$ . Ebből következik, hogy sebességprofil a következő alakú:

$$v_x(y) = \frac{v_{\max}}{h} \cdot y \quad (12.4.26)$$

Vegyük észre, hogy az áramlási profil alakja nem függ a viszkozitástól.

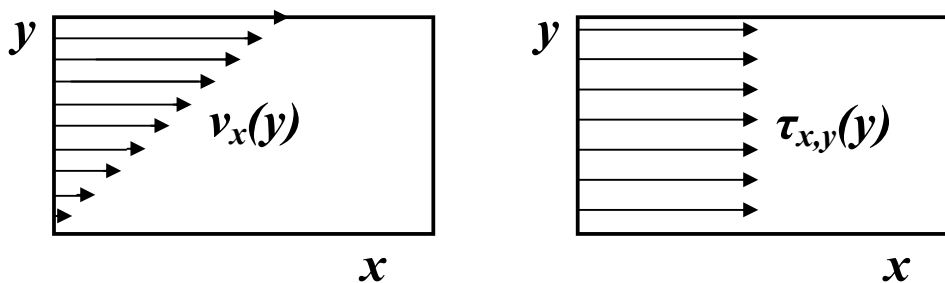
Az időegység alatt, egységnyi felületen átáramló folyadék mennyiségét is meg tudjuk határozni. Az  $I_V$  térfogatáram kiszámítható az áramlási profil segítségével. Összegeznünk kell a  $wdh$  nagyságú elemi felületelemeken átfolyó  $v_x(y)wdh$  nagyságú folyadék mennyiségét.

$$I_V = w \int_0^h v_x(y) dy = \frac{wv_{\max}}{h} \int_0^h y dy = wh \frac{v_{\max}}{2} \quad (12.4.27)$$

A térfogatáram az átfolyási felület és a maximális sebesség szorzatának a fele. A fenti összefüggésből rögtön következtethetünk az átlagos áramlási sebességre is. Nem kell mást tennünk, mint a térfogatáramot elosztani a  $wh$  nagyságú felülettel.

$$\overline{v_x} = \frac{I_V}{wh} = \frac{v_{\max}}{2} \quad (12.4.28)$$

Az átlagos áramlási sebesség a maximális sebesség fele.



**12.4.10. ábra:** Az áramlási profil és a nyíróerőfeszítés eloszlása egyenletesen mozgó és nyugvó síklapok között

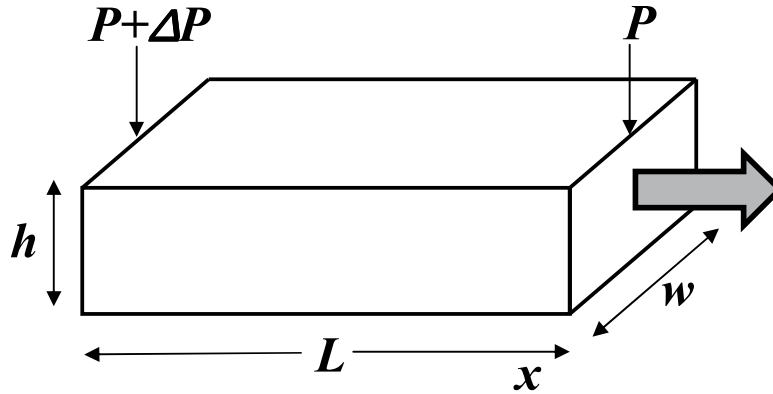
A sebességeloszlásból meghatározhatjuk az álló, illetve mozgó síkra ható nyíróerőt, illetve a nyírófeszítés eloszlását is. Ehhez a Newton-féle viszkozitás egyenletet használjuk fel.

$$\tau_{xz}(y) = \eta \frac{dv_x}{dy} = \eta \frac{v_{\max}}{h} \quad (12.4.29)$$

Itt  $\tau_{x,z}$  az  $xz$  síkra ható nyírófeszítést jelöli. A Newton egyenletből arra az eredményre jutunk, hogy a nyírófeszítés csak a  $v_{\max}/h$  sebesség-gradienstől és a folyadék viszkozitásától függ, nem függ a helytől. A 12.4.10. ábra mutatja az áramlási sebességet és a nyírófeszítést  $y$  függvényében.

#### 12.4.4.2 Folyadék áramlása vízszintes részben

Tekintsünk két rögzített, párhuzamos sík között,  $\Delta P$  nagyságú nyomáskülönbség hatására végbemenő áramlást. A koordináta rendszerünket válasszuk meg úgy, hogy az  $x$  tengely mutasson az áramlás irányába. Legyen a résvastagság  $h$ , a rés mélysége  $w$ , hossza pedig  $L$ , ahogy azt a 12.4.11. ábra mutatja.



12.4.11 ábra: Áramlás részben

A áramlási profilt most is a Navier-Stokes egyenlet segítségével határozhatjuk meg. Használjuk ki azt, hogy a összenyomhatatlan folyadék esetén, állandó résvastagság mellett a nyomásesés egyenletes és a nyomásgradiens helyett írhatjuk, hogy

$$\frac{\partial P(x)}{\partial x} = -\frac{\Delta P}{L} \quad (12.4.30)$$

Ezt figyelembe véve a (12.4.22)-es Navier-Stokes egyenlet a következő formában írhatjuk:

$$\left( \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} \right) = -\frac{\Delta P}{\eta \cdot L} \quad (12.4.31)$$

Stacionárius esetben a fenti egyenlet jobb oldala állandó érték, így a sebességre azt kapjuk, hogy

$$v_x(y) = -\frac{\Delta P}{2\eta L} \cdot y^2 + ay + b \quad (12.4.32)$$

Az  $a$  és  $b$  állandókat a határfeltételekből határozhatjuk meg. Az áramlási sebesség ugyanis zérus a két lap felszínén, azaz teljesülnie kell a következő két feltételnek:  $v_x(y=0) = 0$  és  $v_x(y=h) = 0$ . Ezekből rögtön következik, hogy  $b=0$ . A sebességprofilra azt kapjuk, hogy

$$v_x(y) = \frac{\Delta P}{2\eta L} \cdot (hy - y^2) \quad (12.4.33)$$

A fenti képletből látszik hogy a sebességeloszlás a folyadékréteg áramlására merőleges irányban parabolikus. A maximális áramlási sebesség a réteg közepénél ( $h/2$ ) van.

$$v_{\max} = \frac{h^2}{8\eta} \cdot \frac{\Delta P}{L} \quad (12.4.34)$$

Meghatározhatjuk az időegység alatt a résen átáramló folyadék mennyiségét is. Ehhez összegezni kell a  $w dy$  nagyságú felületelemeken átfolyó  $v_x(y) w dh$  mennyiségű folyadékot:

$$I_V = w \int_0^h v_x(y) dy = \frac{wh^3}{12\eta} \cdot \frac{\Delta P}{L} = wh \cdot \frac{2}{3} v_{\max} = wh \cdot \frac{h^2}{12\eta} \cdot \frac{\Delta P}{L} \quad (12.4.35)$$

A számítás meglepő eredménye az, hogy a térfogatáram nem az áramlási felülettel ( $wh$ ), hanem annak a réstávolság négyzetével képzett szorzatával arányos. A fenti összefüggésből az is látszik, hogy minél nagyobb a viszkozitás, annál kevesebb folyadékot lehet időegység alatt szállítani. A folyadék átlagos áramlási sebességét is meghatározhatjuk a fenti egyenletből. Ezt úgy kapjuk meg, hogy a térfogatáramot elosztjuk az áramlási keresztmetszettel.

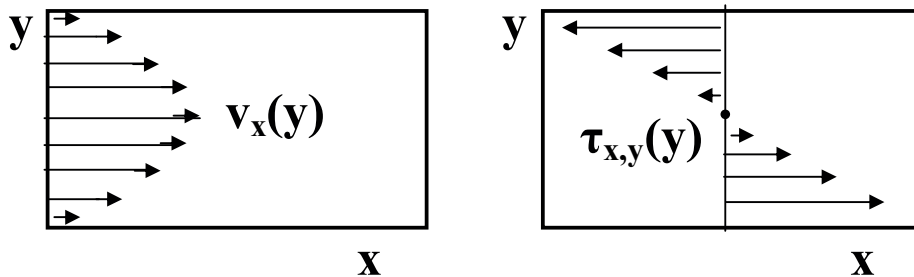
$$\bar{v}_x = \frac{I_V}{wh} = \frac{h^2}{12\eta} \cdot \frac{\Delta P}{L} = \frac{2}{3} v_{\max} \quad (12.4.36)$$

Az átlagos áramlási sebesség a maximális sebesség kétharmada.

Határozzuk meg a nyírófeszültség eloszlását. Ezt a Newton egyenlet felhasználásával kaphatjuk meg:

$$\tau_{xz}(y) = \eta \frac{dv_x}{dy} = \frac{\Delta P}{2L} (h - 2y) \quad (12.4.37)$$

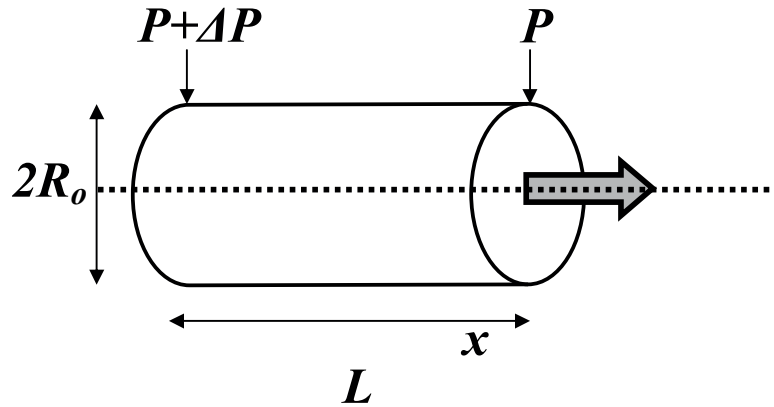
A fenti összefüggés szerint a nyíróerő lineárisan változik a résben a síklapokra merőleges irányban, ahogy azt a 12.4.12. ábra mutatja.



**12.4.12. ábra:** Az áramlási profil és a nyíróerők eloszlása folyadék párhuzamos résben történő áramlása esetén

### 12.4.4.3 Folyadék áramlása csőben

Most vizsgáljuk meg a folyadék áramlását egy tetszőleges, de végig azonos keresztmetszetű csőben (12.4.13. ábra). Vegyünk egy  $L$  hosszúságú és  $R_o$  sugarú csövet. Mozgassa a folyadékot  $x$  irányban a cső végeinél mért  $\Delta P$  nagyságú nyomáskülönbség. Határozzuk meg a sebesség sugár irányú függését: a  $v_x(r)$  - függvényt.



12.4.13 ábra: Folyadék áramlása csőben

Lamináris áramlás esetén a folyadékáramlás sebessége mindenütt  $x$  irányú, változás csak sugár irányban, azaz  $y$  és  $z$  irányában várható. A Navier-Stokes egyenlet ebben az esetben a következő alakú:

$$\left( \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} \right) + \left( \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right) = - \frac{\Delta P}{\eta \cdot L} \quad (12.4.38)$$

A sugár irányú függés meghatározása érdekében célszerű polárkoordinátákat bevezetni. Válasszuk meg  $r$ -t úgy, hogy értéke legyen a cső tengelyénél  $r=0$ , a cső falánál pedig  $r = R_o$  legyen. A fenti egyenlet átírása után az alábbi differenciálegyenletet kapjuk:

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{d}{dr} \left( r \cdot \frac{dv_x}{dr} \right) = - \frac{\Delta P}{\eta \cdot L} \quad (12.4.39)$$

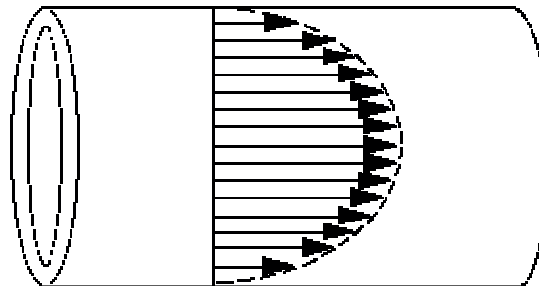
Ennek általános megoldása a következő:

$$v_x(r) = - \frac{\Delta P}{4\eta L} \cdot r^2 + a \cdot \ln r + b \quad (12.4.40)$$

Az  $a$  és  $b$  együtthatókat a peremfeltételek segítségével számíthatjuk ki. Mivel a sebesség minden pontban véges, beleértve a középpontot is, ezért  $r \rightarrow 0$  esetben  $\ln r$  divergenciája miatt az  $a$  állandót nullának kell választani. A  $b$  állandót a  $v_x(r = R_0) = 0$  feltételből határozhatjuk meg. A végeredmény:

$$v_x(r) = \frac{\Delta P}{4L\eta} \cdot (R_0^2 - r^2) \quad (12.4.41)$$

A fenti összefüggést más módon is levezethetjük. Szemeljünk ki a vízszintesen áramló folyadékban egy  $dx$  vastagságú  $0 \leq r \leq R_0$  sugarú réteget, amely  $x$  irányú mozgást végez.



**12.4.14 ábra:** Lamináris áramlás csőben

A folyadék mozgatásához nyomáskülönbségre van szükség. A  $dx$  vastagságú folyadékréteg csak akkor mozog, ha jobb oldalán és bal oldalán a nyomás különbözik. Legyen a bal oldali felszínén a nyomás  $P+dP$ , míg a jobb oldali felszínén  $P$ . Ez azt jelenti, hogy a folyadék balról jobbra áramlik. Meghatározhatjuk minden egyes  $r$  sugarú, teleszkópszerűen áramló réteghez tartozó nyírófeszültséget. Ezt úgy kapjuk meg, hogy vesszük az áramlás irányába mutató mozgatóerőt és elosztjuk az áramló réteg súrlódó felületével. A mozgatóerő a réteg két oldala közötti  $dP$  nyomáskülönbség és az  $r^2\pi$  nagyságú felületelem szorzata. A vizsgált  $r$  sugarú  $dx$  vastagságú réteg  $2r\pi \cdot dx$  nagyságú felülete érintkezik a szomszédos rétegekkel. Az impulzusáram-sűrűség, ami nem más, mint a nyírófeszültség negatívja tehát:

$$j_i = -\tau = -\frac{r^2\pi \cdot dP}{2r\pi \cdot dx} = -\frac{r}{2} \cdot \frac{dP}{dx} \quad (12.4.42)$$

Stacionárius áramlásnál a cső két vége közötti  $\Delta P$  nagyságú nyomáskülönbség egyenletesen csökken az  $L$  hosszúságú cső mentén. Ebből következik, hogy

$$\frac{dP}{dx} = \text{konst.} = -\frac{\Delta P}{L} \quad (12.4.43)$$

Az impulzusáram-sűrűség tehát

$$j_i = \frac{r}{2} \cdot \frac{\Delta P}{L} = -\eta \cdot \frac{dv_x}{dr} \quad (12.4.44)$$

A differenciálegyenlet megoldása érdekében rendezzük át a fenti összefüggést.

$$dv_z = -\frac{\Delta p}{4L\eta} \cdot 2 \cdot r \cdot dr = -\frac{\Delta P}{4L\eta} \cdot d(r^2) \quad (12.4.45)$$

Az általános megoldás rögtön kiolvasható a fenti egyenletből:

$$v_z(r) = -\frac{\Delta P}{4L\eta} \cdot r^2 + konst. \quad (12.4.46)$$

A konstans értékének meghatározása érdekében vegyük figyelembe, hogy a cső falánál a folyadék sebessége zérus, azaz  $v_z(r = R_0) = 0$ . E feltételből következik, hogy

$$konst. = \frac{\Delta P}{4L\eta} R_0^2 \quad (12.4.47)$$

A (12.4.46)-os összefüggés, amely megadja a sebességprofil, az alábbi formában írható:

$$v_z(r) = \frac{\Delta P}{4L\eta} \cdot (R_0^2 - r^2) = \frac{\Delta P R_0^2}{4L\eta} \cdot \left(1 - \frac{r^2}{R_0^2}\right) \quad (12.4.48)$$

Az áramlási profilt egy parabola írja le. A maximális áramlási sebesség a cső tengelyénél van:  $v(r = 0) \equiv v_{\max}$ . Ez egyenesen arányos az áramlást előidéző nyomáskülönbséggel, a sugár négyzetével és fordítottan arányos a viszkozitással, valamint a cső hosszával:

$$v_{\max} = \frac{R_0^2}{4\eta} \cdot \frac{\Delta P}{L} \quad (12.4.49)$$

Az (12.4.48)-as és (12.4.49)-es egyenletek összevonásával a sebességprofil az alábbi formában is megadhatjuk:

$$v_x(r) = v_{\max} \cdot \left(1 - \frac{r^2}{R_0^2}\right) \quad (12.4.50)$$

A cső keresztmetszetén időegység alatt átáramló folyadékmennyiséget, az  $I_V$  térfogatáramot, úgy kapjuk meg, hogy az egyre nagyobbra választott  $2r\pi \cdot dr$  felületű gyűrű alakú felületelemeken átfolyó  $v(r) \cdot 2r\pi \cdot dr$  mennyiségű folyadék mennyiségét összegezzük a teljes keresztmetszetre:

$$I_V = 2\pi \cdot \int_0^{R_0} r \cdot v(r) \cdot dr \quad (12.4.51)$$

A fenti integrálás a (12.4.50)-es áramlási profil segítségével elvégezhető.

$$I_V = 2\pi \cdot \int_0^{R_0} r \cdot v_{\max} \cdot \left(1 - \frac{r^2}{R_0^2}\right) \cdot dr \quad (12.4.52)$$

A térfogatáramra azt kapjuk, hogy

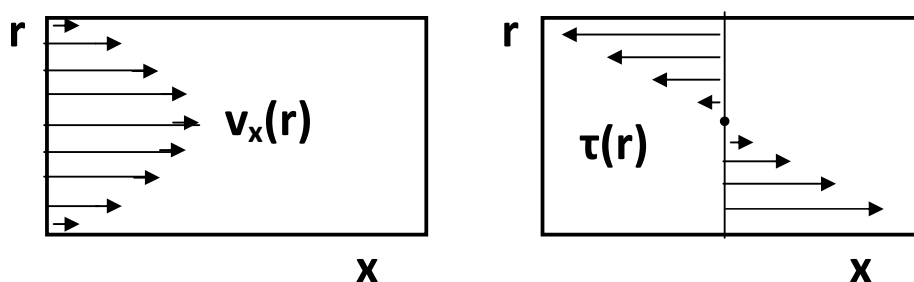
$$I_V = \frac{\pi \cdot R_o^4}{8\eta} \cdot \frac{\Delta P}{L} \quad (12.4.53)$$

Az egységnyi idő alatt átáramló folyadékmennyiség a cső sugarának negyedik hatványával arányos. Ezt az egyenletet a szakirodalomban **Hagen-Poiseuille** törvénynek nevezik<sup>1</sup>.

A Hagen-Poiseuille törvényből az átlagsebességet megkapjuk, ha a térfogatáramot elosztjuk a cső keresztmetszetével:

$$\overline{v_x} = \frac{I_V}{R_o^2 \pi} = \frac{R_o^2}{8\eta} \cdot \frac{\Delta P}{L} = \frac{1}{2} v_{\max} \quad (12.4.54)$$

Az átlagos áramlási sebesség pontosan fele a maximális sebességnek.



**12.4.15. ábra:** A sebességprofil és a nyírófeszültség eloszlása folyadék csőbeli áramlásnál

Határozzuk meg a csőben a nyírófeszültség eloszlását. A (12.4.16)-os Newton egyenletből következik, hogy

$$\tau(r) = \eta \frac{dv_x}{dr} = -\eta v_{\max} \frac{2r}{R_o^2} = -\eta \frac{\Delta P}{2L} \cdot r \quad (12.4.55)$$

A nyírófeszültség a cső közepén zérus, kifelé haladva lineárisan növekszik a sugárral. Az is látszik, hogy a nyíróerő egyenesen arányos a nyomáreséssel és fordítottna a folyadék viszkozitásával.

<sup>1</sup> Ezt az összefüggést először kísérleti úton Gotthilf Heindrich Ludwig Hagen (1797-1884) német mérnök fogalmazta meg 1839-ben, majd tőle függetlenül 1840-ben Jean Louis Marie Poiseuille (1797-1869) francia fizikus ugyanezre az eredményre jutott. Poiseuille a vér áramlásával és a vérnyomás mérésével is foglalkozott.



#### 12.4.4.4 Gáz áramlása kapillárisban

Folyadékok áramlásának leírásánál kihasználtuk azt, hogy a folyadék összenyomhatatlan. Ennek következtében a cső két vége közötti nyomáscsökkenést távolság függvényében lineárisnak tekintettük (lásd a 12.4.43-as egyenletet). Gázoknál ez a feltétel az összenyomhatóság miatt nem teljesül. Ezért a (12.4.53)-as Hagen-Poiseuille egyenletet gázokra akkor érvényes, ha a jobb oldalon  $\Delta P / L$  helyett  $dp / dx$ -et írunk.

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{dp}{dx} \neq \text{konst.} \quad (12.4.56)$$

Gázok áramlásánál a térfogatáram – az összenyomhatóság miatt - nem állandó, hanem helyről helyre változhat. Célszerű ezért az  $I_V$  térfogatáram helyett az  $I_n$  komponensáramot vizsgálni. Ez már független a nyomástól. A komponensáramot a tökéletes gázokra vonatkozó törvényt felhasználásával úgy kapjuk meg, hogy a térfogatáramot megszorozzuk a nyomással és elosztjuk  $RT$ -vel.

$$I_V = \frac{dV}{dt} = \frac{RT}{p} \cdot \frac{dn}{dt} = \frac{RT}{p} \cdot I_n \quad (12.4.57)$$

Írjuk át a (12.4.53)-as Hagen-Poiseuille egyenletet az  $I_n$  komponensáram segítségével:

$$I_n = \frac{p}{RT} \cdot \frac{dV}{dt} = \frac{R_0^4 \pi}{8\eta} \cdot \frac{p}{RT} \cdot \frac{dp}{dx} \quad (12.4.58)$$

A fenti differenciálegyenletet célszerű a megoldás érdekében átalakítani.

$$I_n \cdot dx = \frac{R_0^4 \pi}{16\eta RT} \cdot d(p^2) \quad (12.4.59)$$

Mivel a komponensáram a cső minden pontján azonos, nem függ  $z$ -től, így a fenti differenciálegyenlet megoldása egyszerű feladat. Az eredmény:

$$I_n = \frac{R_0^4 \pi}{16L\eta RT} \cdot (p_1^2 - p_2^2) \quad (12.4.60)$$

A gáz áramlási sebessége nem a nyomások, hanem a nyomás-négyzetek különbségével arányos.

### 12.4.5 Newtoni és nem-Newtoni folyadékok

A 12.4.3 fejezetben definiáltuk a Newtoni folyadékokat. Ezekre jellemző, hogy viszkozitásuk az anyagi minőségen kívül csak a hőmérséklettől függ, független az áramlási viszonyoktól. A kismolekulájú folyadékok nagy többsége Newtoni-viselkedést mutat.

Sok folyadéknál, főként nagy molekulatömegű polimerek oldatainál és kolloid diszperzióknál a viszkozitást az áramlási viszonyok (pl. a nyírófeszültség) is jelentősen meghatározzák. Azokat a folyadékokat, amelyeknek viszkozitása függ a nyírófeszültségtől **nem-Newtoni folyadékoknak** nevezzük. A nem-Newtoni folyadékok részletes áramlási tulajdonságaival a **reológia**<sup>1</sup> foglalkozik.

A nem-Newtoni folyadékokat két nagy csoportra oszthatjuk, attól függően, hogy a viszkozitásuk a nyírófeszültség növelésekor csökken, vagy növekszik.

**Szerkezeti viszkozitásról** akkor beszélünk, ha a viszkozitás a nyíróerők hatására csökken. Ezzel az esettel leggyakrabban akkor találkozunk, amikor a folyadék aszimmetrikus részecskéket tartalmaz. Ezek a részecskék kis nyírófeszültségeknél a tér minden irányába azonos gyakorisággal orientálódnak. A nyíróerők növekedésének hatására azonban fokozatosan állnak be az áramlás irányába, ami a viszkozitás csökkenésével jár együtt. A szerkezeti viszkozitás jelensége képezi az alapját könnyen kenhető festékek, vagy jó minőségű fogkrémek és szemcseppek kifejlesztésének.

**Dilatanciáról** beszélünk, ha a nyírófeszültség növelése a viszkozitás növekedését vonja maga után. Ez a jelenség akkor lép fel, amikor a folyadékban olyan strukturális átrendeződés játszódik le, amelynek hatására a viszkozitás növekszik.

---

<sup>1</sup> A reológia kifejezés az angol Bingham vezette be. Jelentése :az anyag deformációjának és folyásának tanulmányozása.



***John Frederic Daniell (1790-1845) angol kémikus és meteorológus az elektrokémia egyik megalapítója***

A londoni születésű Daniell egyetemi tanulmányai után rokonának cukorfinomítójában kezdett el dolgozni. Egyik pályatársának hatására fordult érdeklődése a kutatás felé. 23 évesen az Edinburghi egyetem fizika professzora lett. 1814-ben meteorológiai és klíma kutatásainak elismeréseként a Royal Society tagjává választották. 1831-ben első professzora volt az akkor alapított King's College-nak. 1836-ban készítette el a róla elnevezett Daniellféle elemet. Több tudományos dolgozata jelent meg meteorológiai témakörben és a "kémiai filozófia" kérdéseivel is foglalkozott. Nevét találmányain kívül az egyik holdkráter is viseli. Barátai között volt Michael Faraday és Joseph Gay-Lussac.

### 13.1. Elektrokémia: az elektrontranszport fizikai kémiája

Az elektrokémia tudománya az elektromosság és a kémia csaknem 200 évvel ezelőtti összekapcsolása révén alakult ki<sup>1</sup>. Ezt a kapcsolatot értelemszerűen csak olyan anyagi rendszereknél lehet kiaknázni, amelyek elektron leadására, illetve felvételére képesek. Az elektronleadást általánosságban **oxidációnak**, a felvételt pedig **redukciónak** nevezzük. Azok az anyagok, amelyek elektront adnak át, redukálószer, amelyek pedig elektron felvételére képesek, oxidálószer. Az olyan reakciókat, amelyekben oxidáció és redukció egyszerre valósul meg **redoxreakciónak** nevezzük.

Az elektrokémiai rendszereket két nagy csoportra oszthatjuk: homogén- és heterogén elektrokémiai rendszerekre. A kötet 7. fejezetében elektrolit oldatok egyensúlyi tulajdonságaival foglalkoztunk. A 10.7.1. fejezetben vizsgáltunk olyan heterogén rendszereket, amelyeknél két fázis érintkezik egymással és köztük elektron csere lehetséges. Tárgyaltuk az elektrokémiai egyensúly általános termodinamikai feltételét, de nem foglalkoztunk azzal, hogy eltérő potenciálú heterogén elektrokémiai rendszerek elektromos összekapcsolása milyen folyamatokat eredményezhet. A továbbiakban ez képezi vizsgálatunk fő tárgyát.

Anyagainkat vezetőképességük alapján három nagy csoportra oszthatjuk: elektronvezetők (vagy más néven elsőrendű vezetők), ionvezetők (vagy más néven másodrendű vezetők) és szigetelők. A fémek és félvezető anyagok elektronvezetők, az elektrolitoldatok, elektrolitolvadékok és szilárd elektrolitok pedig ionvezetők. *A heterogén rendszerek elektrokémiája olyan egyensúlyokkal és folyamatokkal foglalkozik, amelyek elektronvezető (legtöbbször fém), vagy félvezető és ionvezető (általában elektrolit oldat) határfelületén játszódnak le.* A heterogén elektrokémiai rendszerek alapvető egysége az **elektród**. Ez egy elektronvezető és egy ionvezető együttese. Azon változások összességét, amelynek során a fázishatáron elektromos töltés (elektron) halad át, **elektródreakciónak** nevezzük.

A 10. és 11. fejezetben ismertetett kémia egyensúlyok és folyamatokhoz hasonlóan az elektródreakciókat is két nagy csoportra oszthatjuk. Beszélhetünk **egyszerű** és **összetett elektródreakciókról**. A kémiai folyamathoz nem kötődő (inert) fém elektród és az oldatban lévő ionok vagy molekulák közötti **egyetlen lépésben végbemenő** elektroncsere jelenti az egyszerű (elemi) elektródreakciót. Az **anód** elektronokat fogad be az oldatfázisból, míg a **katód** elektronok vándorolnak az oldatfázisba<sup>2</sup>. Az anódra elektront juttató komponens oxidálódik, míg a katódtól elektront kapott komponens redukálódik.

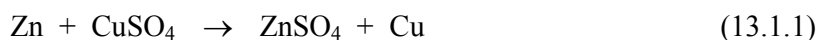
Az elemi elektródreakció lejátszódásának szükséges feltétele az, hogy elektron átadásra vagy felvételre képes komponens molekuláris távolságra legyen az elektród felületétől, valamint az, hogy az elreagált komponensek helyébe rögtön kerüljön újabb reaktáns és a termék pedig azonnal hagyja el az elektród felületét.

---

<sup>1</sup> Luigi Galvani olasz orvos és Alessandro Volta olasz fizikus első kísérletei alapozták meg a kémia és az elektromosság közti kapcsolatot.

<sup>2</sup> Az anód és katód fogalmakat Faraday vezette be. Az anód a görög *ana* (jelentése: fel) és *hodos* (jelentése: út) szavakból származik. Az anód az az elektród, amelyhez az elektronok az alacsonyabb energiájú állapotból a magasabb energiájú állapotba vándorolnak. A katód a katód a *cat* (jelentése: le) és a *hodos* szavakból származik. A katódhoz az elektronok energiájuk csökkentésével jutnak.

Számos töltésátmenettel kapcsolatos reakciót elektródok között lejátszódó elektron transzportként is tárgyalhatunk. Ezt az állítást az alábbi példával támasztjuk alá. Ha rézsulfát oldatba cinkrudat merítünk, akkor bizonyos idő elteltével a cinken vöröses rézbevonat alakul ki. Ennek az önként végbemenő folyamatnak a reakcióegyenlete:

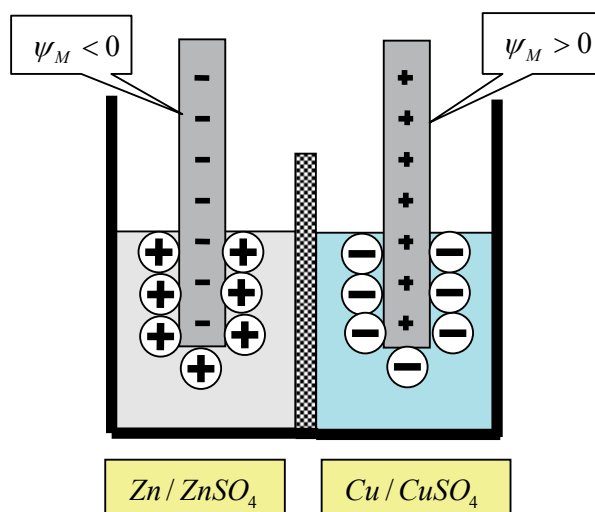


Mivel a folyamatban a szulfácion nem vesz részt, ezért a fenti egyenletet egyszerűbb, ionos formában is felírhatjuk:



Vegyük észre, hogy a reakció lényege az, hogy a cink elektront ad át a rézionoknak, így fém réz válik ki a cink felületén. Ez a reakció akkor is lejátszódik, ha az elektrontranszport útját megnöveljük, például úgy, hogy az elektronleadást és az elektronfelvételt térben elkülönítjük.

Készítsünk  $\text{Zn}/\text{ZnSO}_4$  és  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$  elektródokat, úgy hogy cink rudat cinksulfát oldatba, valamint réz rudat rézsulfát oldatba merítünk. Az oldatokat pórusos szigetelővel (diafragmával) választjuk el, ahogy azt a 13.1.1. ábra mutatja.



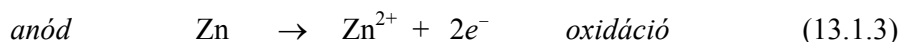
**13.1.1. ábra:** A Daniell-féle galváncella sematikus képe

A diafragma (üveg, kerámia, műanyag) pórusait az elektrolit kitölti, és így vezetővé válik. Ugyanekkor a kisméretű pórusok az elektrolitok összekeveredését megakadályozzák. Az elektródok ilyen fajta elrendezését **elektrokémiai cellának** nevezzük. Az elektrokémiai cella két elektródja egy-egy **félcellát** képez. A félcellában lévő fémrudat pedig **pólusnak** nevezzük.

A  $\text{Zn}/\text{ZnSO}_4$  és  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$  elektródokból készített elektrokémiai cellát **Daniell-féle galváncellának** nevezzük<sup>3</sup>. Először azt az esetet vizsgáljuk, amikor a réz és a cink pólusa nincs elektronvezetővel összekapcsolva, ahogy azt a 13.1.1. ábra mutatja.

Ekkor még nem megy végbe makroszkopikus folyamat, de az alább tárgyalt módon az elektródok és az oldat között elektrokémiai egyensúly alakul ki, ugyanis az ionok és atomok elektron-felvétellel, ill. leadással képesek egymásba átalakulni.

A  $\text{Zn}/\text{ZnSO}_4$  elektródon (félcellában) lejátszódó oxidációs folyamat elektron leadással jár:

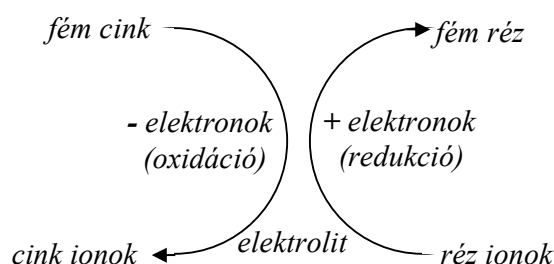


A cinkrúd az oldathoz képest negatívvá válik  $\psi_{\text{Zn}} < 0$ , mert a fémből kioldódott  $\text{Zn}^{2+}$  ionok elektronjaikat hátrahagyva oldatba mennek. A teljes mérvű feloldódásnak igen rövid idő alatt határt szab az a körülmény, hogy a további  $\text{Zn}^{2+}$  ionok már nem a semleges fémből, hanem a negatív töltésű cinkrúdból kerülhetnének az oldatba. A fellépő elektrosztatikus kölcsönhatások (vonzás) miatt egy bizonyos potenciálkülönbség eltérése után a folyamat leáll, beáll az egyensúly. Kialakul az 7.1.5.4. fejezetben tárgyalt töltésseloszlás.

A  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$  elektródon (félcellában) a redukciós folyamat elektron felvétellel jár:



Az oldatban lévő rézionok pozitív töltésükkel együtt beépülnek a fém réz kristályrácsába. A rézrúd az oldathoz képest pozitívvá válik  $\psi_{\text{Cu}} > 0$ . Adott potenciálkülönbség elérése után ez a folyamat is az elektrosztatikus hatások (taszítás) miatt megáll, kialakul az elektrokémiai egyensúly. Ha a két pólust külső vezetővel összekötjük, megindul az elektronok áramlása a negatívabb (Zn) elektródtól a pozitívabb (Cu) elektród felé. Ekkor tehát a (13.1.2)-es reakció (cellareakció) makroszkopikus méretekben megy végbe (13.1.2. ábra). Ezzel a módszerrel az oxidációt (elektronleadás) és a redukciót (elektronfelvétel) térben elkülönítve valósítjuk meg. Az oxidáció az anódon (Zn) játszódik le, míg a katód (Cu) a redukció helye.

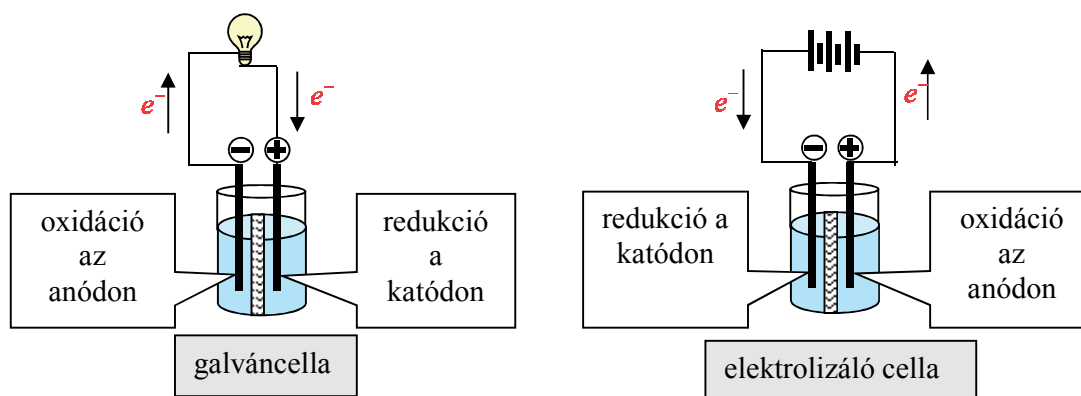


**13.1.2. ábra:** Elektronátmenet a (13.1.2)-es reakcióban

<sup>3</sup> 1836-ban Daniell által készített galváncellában nem a (13.1.1)-es reakcióban, hanem hidrogén felszabadulással járó folyamatban keletkeztek elektronok.

### 13.1.1. Elektrokémiai cellák

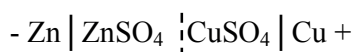
Az elektrokémiai cellákat két nagy csoportra oszthatjuk: **galváncellákra** és **elektrolizáló** cellákra. A galváncella olyan elektrokémia rendszer, amely az önként végbemenő kémiai reakciók (cellareakciók), vagy koncentráció kiegyenlítődési folyamatok energiáját elektromos energiává alakítja át. Az elektrolizáló cellában külső áramforrás hatására kémiai átalakulás következik be. Mindkét cellatípusra jellemző, hogy működésük közben azonos időben, de térben szétválasztva elektron felvételével, illetve leadásával kapcsolatos elektródfolyamatok mennek végbe, ahogy azt a 13.1.3. ábra mutatja.



**13.1.3. ábra:** Galváncella és elektrolizáló cella sematikus képe

Mindkét elektródnál a fém és az elektrolit között kialakuló potenciálkülönbséget a 10.7.1. fejezetben bevezetett standard potenciálkülönbség és a potenciált meghatározó ion aktivitása határozza meg a (10.7.19)-es összefüggés szerint.

A galváncellák felépítésének jellemzésére a következő jelölésmódot használjuk: a fázishatárokat függőleges vonallal ( | ), az elektrolitok érintkezését pedig szaggatott vonallal ( ⋮ ) jelöljük. A 13.1.4. ábrán látható Daniell-elem celladiagramja az alábbi:

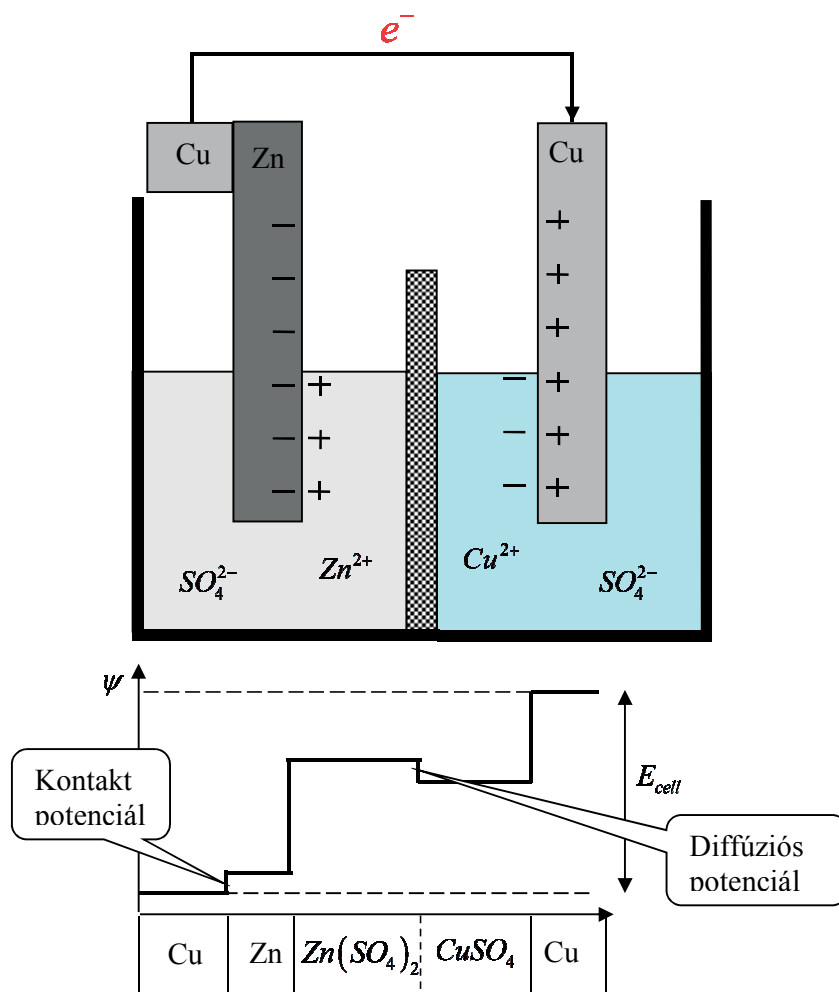


A celladiagramot általában úgy írjuk fel, hogy a jobb oldalon legyen a pozitívabb, a bal oldalon a negatívabb elektród. A jobb oldali elektródon redukció, a bal oldalin pedig oxidáció játszódik le önként.

A galváncella  $E$  elektromos potenciálkülönbsége (a cellapotenciál) a cella diagramon a jobb oldalon feltüntetett elektródhoz csatlakozó fémes csatlakozás és a bal oldali elektródhoz csatlakozó, az előbbivel azonos minőségű fém elektromos potenciáljának a különbsége. Ezt a potenciálkülönbséget nemcsak az elektródok és az oldatok közötti potenciálok különbsége, hanem a fázishatároknál mindig kialakuló potenciálok, valamint az ohmikus potenciál esések is meghatározzák. Így például a Daniell-féle elemnél a *réz|cink* határfelületnél kialakuló **kontakt potenciál**, valamint az elektrolitok érintkezésénél kialakuló **diffúziós potenciál**<sup>1</sup>. Ez utóbbi az ionmozgékonyosságok különbözőségétől és a két oldal koncentrációjának viszonyától függ. Ha a két elektrolitot olyan harmadik elektrolitot tartalmazó só híddal kötjük össze, amelynek kationja és anionja közel azonos mozgékonyaságú, akkor a diffúziós potenciál

<sup>1</sup> A diffúziós potenciálról az 13.6 fejezetben az ionmozgékonyaság tárgyalásánál lesz bővebben szó.

gyakorlatilag kiküszöbölhető. A kontaktpotenciál általában jóval kisebb, mint az elektródok potenciál különbsége. Az elektrokémia cellában kialakuló potenciálokat a 13.1.4. ábra mutatja.



13.1.4. ábra: A Daniell-féle cellában kialakuló potenciálok

Az árammentes (egyensúlyi) állapotban mért cellapotenciált elektromotoros erőnek nevezzük. Az ohmikus potenciálesések és a diffúziós potenciál kialakulása miatt az  $E_{mf}$  elektromotoros erő és az  $E_{cell}$  cella potenciálja nem egyezik meg. Mivel a diffúziós potenciál alkalmasan megválasztott só híddal kiküszöbölhető, ezért igen gyakran a cellapotenciált azonosnak vesszük az elektromotoros erővel ( $E_{cell} = E_{mf}$ ). Az elektródpotenciálok ismeretében megadhatjuk a galványcella elektromotoros erejét. A galványcella  $E_{mf}$  **elektromos ereje** az elektródok  $\psi$  egyensúlyi potenciáljának különbsége. A kivonást úgy végezzük el, hogy a jobb oldali félcella potenciáljából vonjuk ki a bal oldali félcella potenciálját. Ezt alkalmazzuk akkor is, ha mindkét félcella potenciálja pozitív, vagy ha éppen negatív.

$$E_{mf} = \psi_{jobb} - \psi_{bal} \quad (13.1.5)$$



A fenti definícióból következik, hogy pozitív elektromotoros erő esetében a galvánelemben lejátszódó kémiai folyamatban a jobb oldali elektródon redukció, a bal oldali elektródon pedig oxidáció megy végbe. Ha viszont méréssel, vagy számítással negatív elektromotoros erőt állapunk meg, akkor ez azt jelenti, hogy a reakció a feltételezettel ellentétes irányba megy végbe önként.

Daniell-féle galvánelemben elektromotoros ereje 298 K hőmérsékleten, ha a  $ZnSO_4$  és  $CuSO_4$  elektrolitok moláris koncentrációja azonos, akkor  $E_{mf} = 1,104 V$ .

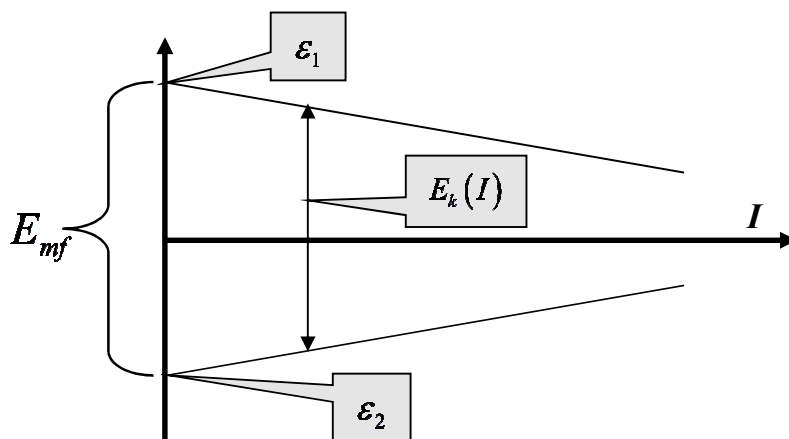
Megjegyezzük, hogy a galvánelem két pólusa között csak akkor mérhető az elektromotoros erővel azonos feszültség, ha áram nem folyik a két pólust összekötő külső áramkörben. Ez úgy érhető el, hogy a cella külső áramkörébe folyó áramot megfelelő ellenfeszültséggel nullára kompenzáljuk. Az elektromotoros erő tehát nem más, mint a cella feszültsége árammentes állapotban.

Amennyiben egy galvánelemben áramot termel, a tényleges feszültség, a cellapotenciál kisebb, mint az elektromotoros erő. Mivel a galvánelemben  $E_{mf}$  elektromotoros ereje az elektródok potenciáljának különbsége, ebből következik, hogy az áramtermelés során megváltozik az elektródok potenciálja is. Elektromos áram áthaladásakor általában megváltozik az elektród potenciálja. Ezt a jelenséget **polarizációnak** nevezzük.

Az Ohm-törvény segítségével megfogalmazhatjuk az elektromotoros erő és a kapocsfeszültség kapcsolatát. Ha az  $R$  ellenállású cellán  $I$  erősségű áram folyik, akkor ez  $V = IR$  nagyságú feszültségesést jelent. A pólusok közt mért  $E_k$  kapocsfeszültség az  $E_{mf}$  elektromotoros erő és az elektromos terhelés miatt bekövetkező feszültségesés különbsége:

$$E_k = E_{mf} - I \cdot R \quad (13.1.6)$$

Ebből az összefüggésből látszik, minél több áramot veszünk ki a galvánelemből, annál jelentősebb a különbség az elektromotoros erő és a kapocsfeszültség között, ahogy azt a 13.1.5. ábra mutatja.



**13.1.5. ábra:** A kapocsfeszültség és az elektródpotenciálok kapcsolata

A galvánelemben a pólusai között mért feszültség csak akkor adja meg az elektromotoros erőt, ha a cellán nem folyik áram, azaz az elektródok összetétele és potenciálja nem változik. Ebben az esetben nincs folyamat és az elektródok, valamint a galvánelemben egyensúlyban van. Ebből következik, hogy az **elektromotoros erő egyensúlyi termodinamikai mennyiség**.

Az elektromotoros erő kapcsolatba hozható a galvánecellában lejátszódó kémiai folyamat szabadentalpia-változásával. Ez a két elektród potenciálkülönbségétől (az elektromotoros erőből) és az áramló töltések mennyiségétől függ. Ha egy mól anyag oxidációs folyamatában  $z$  számú elektron szabadul fel, akkor az  $E_{mf}$  nagyságú potenciálkülönbség hatására  $zF$  nagyságú töltés halad át a galvánecellán ( $F$  a Faraday-állandó). A töltések által végzett  $-zFE_{mf}$  nagyságú elektromos munka állandó hőmérsékleten és nyomáson a cellareakció  $\Delta_r G$  reakció szabadentalpiájával egyezik meg.

$$\Delta_r G = -zFE_{mf} \quad (13.1.7)$$

A negatív előjel arra utal, hogy önként lejátszódó cella reakcióhoz negatív reakciószabadentalpia tartozik ( $\Delta_r G < 0$ ). A (13.1.7)-es egyenletben szereplő  $\Delta_r G$ -t mindig a teljes cellareakció alapján kell felírni. Pl. a Daniell-féle galvánecella esetében:

$$\Delta_r G = \mu(Zn^{2+}) + \mu(Cu) - \mu(Cu^{2+}) - \mu(Zn) \quad (13.1.8)$$

Az oldatban lévő ionok kémiai potenciáljai függenek a koncentrációktól, így ezek változtatásával befolyásolni tudjuk az elektromotoros erőt.

Az elektromotoros erő ismeretében meghatározhatjuk a cellareakció szabadentalpiáját, vagy ennek ismeretében az elektromotoros erőt. Pl.  $z=1$  esetben, ha  $\Delta_r G = -106 \text{ kJ/mol}$ , akkor  $E_{mf} = 1,1 \text{ V}$ . Ha  $z=2$  és  $\Delta_r G = -347 \text{ kJ/mol}$ , akkor  $E_{mf} = 1,8 \text{ V}$ .

Fontos hangsúlyozni, hogy a (12.5.7)-es összefüggés csak az elektronáram elméleti munkavégző képességét adja meg. Amennyiben a cella áramot termel, a tényleges feszültség kisebb, mint az elektromotoros erő, ezért az áram által termelt energia is kevesebb  $\Delta_r G$ -nél. A galvánecellákban lejátszódó folyamatokkal elektromos áram termelhető<sup>2</sup>. A galvánelemek hatásfoka általában 80 és 90 % között van, ami igen jónak mondható, más energia átalakító rendszerekkel összehasonlítva. Galvánecellákban az elektródokon a kémiai reakciók spontán módon mennek végbe.

Az elektrolizáló cellákban - ezzel ellentétben - az elektródokra külső forrásból az elektromotoros erőnél nagyobb feszültséget adva olyan kémiai reakciókat idézhetünk elő, amelyek más körülmények között nem játszódhatnak le. Gondoljunk például arra, hogy a vízből önként nem keletkezik hidrogén és oxigén, de elektrolízissal a vizet el lehet bontani hidrogén és oxigén gázra<sup>3</sup>.

Az elektrolízis fontos technológiai folyamat fémek előállításában (pl. *Al*, *Mg* és *Na*), tisztításában (pl. *Cu* és *Zn*), fémbevonatok készítésében (pl. *Ag*, *Au*), valamint halogének előállításában (pl. *Cl<sub>2</sub>*). A másodlagos telepek, mint pl. az ólom akkumulátorok töltés közben ugyancsak elektrolizáló cellaként működnek.

<sup>2</sup> Erről bővebben a 13.1.2.6 fejezetben lesz szó.

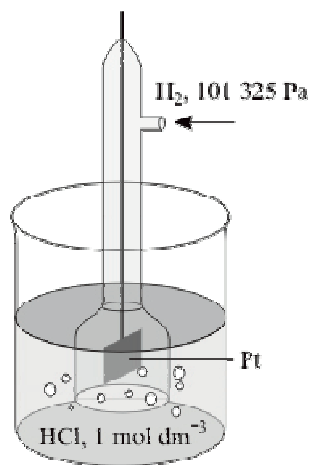
<sup>3</sup> William Nicholson és Johann Ritter angol kémikusoknak már 1800-ban sikerült vizet bontani elektrolízissal.

### 13.1.2. Az elektródpotenciál

Az előző fejezetben láttuk, hogy a galváncella elektromotoros erejét a két félcella pólusainak potenciál különbsége határozza meg. A (13.1.5)-ös egyenletben szereplő  $\varphi$  potenciálok egyikét sem lehet külön-külön kísérletekkel megmérni, vagy elméleti módszerekkel meghatározni. A (10.7.17)-es összefüggés szerint ehhez ugyanis az egyedi ionaktivitások ismeretére lenne szükség. Egyetlen elektród vagy félcella potenciálja, az ún. abszolút elektródpotenciál nem határozható meg. Ahhoz, hogy az egyes félcellákra vonatkozó potenciálokat összehasonlíthassuk, önkényes eljárást választunk. Olyan galváncellákat vizsgálunk, amelyeknek egyik félcellája mindig ugyanaz a jól definiált **referencia elektród**. Ehhez az elektródhoz viszonyítjuk a másik félcella - **a munka, vagy indikátor elektród** - potenciálját úgy, hogy a mért  $E_{mf}$  értékéből egy relatív skálán következtetünk a potenciál értékére. Az így meghatározott potenciált **elektródpotenciálnak** nevezzük. Referencia elektródnak megállapodás szerint a **standard hidrogén elektródot** tekintjük. Ennek alapreakciója a proton molekuláris hidrogénné történő átalakulása,



Az elektródreakcióban gáz halmazállapotú anyag, hidrogén is részt vesz. A hidrogénelektrod savoldatból és egy katalitikus hatású fémből, platinából áll, ahogy azt a 13.1.6. ábra mutatja.



**13.1.6. ábra:** A standard hidrogénelektrod sematikus képe

A  $H_2$  molekulák rácsközi hidrideket képezve atomosan oldódnak a Pt felületén és így vesznek részt a (13.1.8)-as elektródfolyamatban. A megállapodás szerint a standard hidrogénelektrodot 298 K hőmérsékletű, egységnyi aktivitású savoldattal ( $a_{\pm} = 1$ ) kell készíteni. Leggyakrabban elektrolitként 1,228 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú sósavoldatot használnak. Az 1-nél nagyobb koncentráció annak a következménye, hogy a  $H^+$ -ion

aktivitása kisebb, mint a koncentrációja ( $\gamma_{\pm} < 1$ ).  $p^o = 10^5 \text{ Pa}$  nyomású hidrogéngázt buborékoltatnak át az oldaton, így a platínával érintkező gáz fugacitása egységnyi. Mivel a standard hidrogénelektrod összetétele állandó, potenciálja rögzített érték.

A standard hidrogénelektroddal készített galvánselejtromotoros ereje<sup>1</sup>:

$$E_{mf} = \varepsilon - \varepsilon_{H^+|H_2}^o \quad (13.1.10)$$

ahol  $\varepsilon_{H^+|H_2}^o$  a standard hidrogénelektrod,  $\varepsilon$  pedig a másik elektrod potenciálját jelöli.

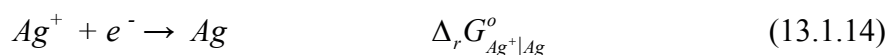
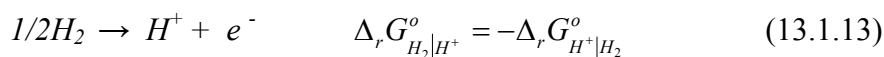
A fenti, valamint a (13.1.7)-es egyenletek összevetéséből következik, hogy az elektrodpotenciálok különbségének határozott termodinamikai jelentése van, a cellareakció  $\Delta_r G$  szabadentalpiájával arányos. Az arányossági tényező a  $zF$  mennyiség reciprokának negatívja:

$$\varepsilon - \varepsilon_{H^+|H_2}^o = -\frac{1}{zF} \cdot \Delta_r G \quad (13.1.11)$$

Példaként vizsgáljuk meg az ezüst redukciójának alábbi folyamatát.



$\Delta_r G^o$ -vel, a fenti átalakulás standard reakció-szabadentalpiáját jelöljük. Vegyük észre, hogy a reakció lényege az, hogy a hidrogén elektront ad át az ezüstionoknak, így fém ezüst válik ki.



A (13.1.12)-es cellareakciót olyan galvánselejtrommotorban tanulmányozhatjuk, amelynek egyik elektrodja a standard hidrogénelektrod, a másik pedig ezüst só oldatába merülő ezüst elektrod. Egyszerűsítsük a viszonyokat azzal, hogy a fém ezüst merüljön egységnyi aktivitású ezüst ionokat tartalmazó oldatba ( $a_{Ag^+} = 1$ ). Ezzel az ezüst elektrodot is standardizáltuk, és potenciálját  $\varepsilon_{Ag^+|Ag}^o$ -vel jelöljük. A standard állapot miatt a (13.1.10)-es összefüggésben a  $\Delta_r G^o$  standard reakció szabadentalpiát használjuk.

$$\varepsilon_{Ag^+|Ag}^o - \varepsilon_{H^+|H_2}^o = -\frac{1}{F} \cdot \Delta_r G^o \quad (13.1.15)$$

<sup>1</sup> Az elektromotoros erő meghatározásánál mindig a redukcióhoz tartozó elektrodpotenciálból vonjuk le a az oxidációhoz tartozó elektrodpotenciált.

A fenti összefüggésben figyelembe vettük, hogy  $z = 1$ .

A standard reakciószabadentalpia a cellareakciót alkotó reakciók szabadentalpiájának összege:

$$\Delta_r G^o = \Delta_r G_{H_2|H^+}^o + \Delta_r G_{Ag^+|Ag}^o = \Delta_r G_{Ag^+|Ag}^o - \Delta_r G_{H^+|H_2}^o \quad (13.1.16)$$

Ezt figyelembe véve a (13.1.14)-es összefüggés két egyenletté alakítható:

$$\varepsilon_{Ag^+|Ag}^o = -\frac{1}{zF} \cdot \Delta_r G_{Ag^+|Ag}^o \quad (13.1.17)$$

$$\varepsilon_{H^+|H_2}^o = \frac{1}{zF} \cdot \Delta_r G_{H^+|H_2}^o \quad (13.1.18)$$

A hidrogénion standard képződéshője és entrópiája megállapodás szerint zérus, ebből következik, hogy  $\Delta_r G_{H^+|H_2}^o = 0$ , és így a **standard hidrogénelektrod elektródpotenciálja is zérus**:  $\varepsilon_{H^+|H_2}^o = 0$ . Ennek megfelelően átírhatjuk a (13.1.10)-es összefüggést. Az  $Ag|Ag^+$  elektrod standard elektródpotenciálját a galvancia standard körülmények között meghatározott  $E_{mf}^o$  ún. **standard elektromotoros ereje** adja meg:

$$E_{mf}^o = \varepsilon_{Ag^+|Ag}^o \quad (13.1.19)$$

Ezüst elektrod esetében az eredmény:  $\varepsilon_{Ag^+|Ag}^o = 0,799 \text{ V}$ .

A (13.1.19)-es összefüggéssel megfogalmazott eredményt általánosíthatjuk, és azt mondhatjuk, hogy **valamely elektrod standard elektródpotenciálja annak az egységnyi aktivitású sajátionokat tartalmazó galvancia elektromotoros ereje, amelynek bal oldali elektródja a standard hidrogénelektrod**. A standard elektródpotenciálokat táblázatosan szokás megadni, a legtöbb adat  $25^\circ \text{C}$ -on áll rendelkezésre.

A standard elektródpotenciálok pozitívak, ha a galvánelem katódja az illető elektrod, és negatívak, ha a megfelelő galvánelemnek az anódja a szóban forgó elektrod. Ebből következik, hogy fémeknek nagyobb részt negatív a standard elektródpotenciálja, míg nemfémekhez inkább pozitív standard elektródpotenciál tartozik.

Az elemeket növekvő sorrendbe állíthatjuk standard elektródpotenciáljuk alapján. Az első helyen a legnegatívabb elem, a szamárium áll ( $\varepsilon_{Sm^{2+}|Sm}^o = -3,12 \text{ V}$ ), az utolsón, pedig a fluor ( $\varepsilon_{F^-|F}^o = 2,87 \text{ V}$ ). Valamely elem e sorban elfoglalt helyének ismeretében következtethetünk annak viszonylagos reakciókészségére. Megállapíthatjuk, hogy a többi elemhez képest könnyebben, vagy nehezebben ad le elektronokat, és így képezhet ionokat. Minél negatívabb a standard elektródpotenciál, annál nagyobb a készség pozitív

ionok képzésére, és ellenkezőleg minél pozitívabb a standard elektródpotenciál, annál nagyobb a készség negatív ionok kialakítására. Az elemi fluor a legerősebb oxidálószer és a szamárium, a legerősebb redukálószer. Vegyük észre azt, hogy az ionképzési folyamatokat azért jósolhatjuk meg a standard elektródpotenciálok segítségével, mert ezek termodinamikai adatokat tartalmaznak. A 13.1.1. táblázatban néhány elektród standard elektródpotenciálját mutatjuk be

**13.1.1. Táblázat:** Néhány elektród standard elektródpotenciája 25 °C-on

reakció	$\varepsilon^{\circ} / V$
$Sm^{2+} + 2e^{-} = Sm$	-3,12
$Li^{+} + e^{-} = Li$	-3,05
$Na^{+} + e^{-} = Na$	-2,71
$Al^{3+} + 3e^{-} = Al$	-1,66
$Zn^{2+} + 2e^{-} = Zn$	-0,76
$Sn^{2+} + 2e^{-} = Sn$	-0,14
$H^{+} + e^{-} = 1/2H_2$	0,00
$Sn^{4+} + 2e^{-} = Sn^{2+}$	+0,15
$AgCl + e^{-} = Ag + Cl^{-}$	+0,22
$Cu^{2+} + 2e^{-} = Cu$	+0,34
$Fe^{3+} + e^{-} = Fe^{2+}$	+0,77
$Ag^{+} + e^{-} = Ag$	+0,80
$Br_2 + 2e^{-} = 2Br^{-}$	+1,09
$Cl_2 + 2e^{-} = 2Cl^{-}$	+1,36
$S_2O_8^{2-} + 2e^{-} = 2SO_4^{2-}$	+2,05
$F_2 + 2e^{-} = 2F^{-}$	+2,87

A standard elektródpotenciálok és általában az elektródpotenciálok meghatározásához nem feltétlenül szükséges standard hidrogénelektroddal dolgozni. Más elektródot is használhatunk vonatkoztatási elektródként, mert bármely két elektródból képzett galváncella standard elektromotoros ereje a standard elektródpotenciálok különbségeként adódik

$$E_{mf}^{\circ} = \varepsilon_{red}^{\circ} - \varepsilon_{ox}^{\circ} \quad (13.1.20)$$

ahol  $\varepsilon_{red}^{\circ}$  a redukcióhoz míg  $\varepsilon_{ox}^{\circ}$  az oxidációhoz tartozó elektród standard potenciálja.

Például a cinkelektrod standard elektródpotenciáljának meghatározásához az ezüst | ezüst-klorid elektródot is használhatjuk vonatkoztatási elektródként. A galváncella pozitív sarka az ezüst | ezüst-klorid elektród, ezért ebből vonjuk le a cink | cink-klorid standard elektródpotenciálját.

Ha a galvánceella standard elektromotoros ereje  $E_{mf}^o = 0,9852 \text{ V}$  és az ezüst | ezüst-klorid elektród standard elektródpotenciálja  $\varepsilon_{Ag^+|AgCl}^o = 0,222 \text{ V}$  akkor a (13.1.20)-as összefüggés szerint  $E_{mf}^o = 0,985 = 0,22 - \varepsilon_{Zn^{2+}|Zn}^o$  és a cinkelektrod standard elektródpotenciáljára kapjuk, hogy  $\varepsilon_{Zn^{2+}|Zn}^o = 0,76 \text{ V}$ .

Az elektródpotenciált eddig az elektromotoros erővel hoztuk kapcsolatba, azaz olyan galvánceellákat vizsgáltunk, amelyeken nem folyik áram. Egy adott, egyensúlyban lévő galvánceella elektromotoros erejével meghatározott elektródpotenciált **egyensúlyi elektródpotenciálnak** nevezzük. Az elektródpotenciál termodinamikai szempontból nem egyértelműen definiált mennyiség, mert akkor is használhatjuk, ha a vizsgált elektród nincs egyensúlyban, azaz rajta áram folyik át (pl. külső áramforrás hatására). Az áram, ami az elektrokémiai egyensúly megbomlásával jár együtt, az elektródpotenciál megváltozását idézheti elő. Ezt a folyamatot **polarizációnak** nevezzük. Kismértékben polarizálható az elektród, ha annak elektródpotenciálja viszonylag nagy áramerősség áthaladásakor is csak kismértékben tér el az egyensúlyi értéktől.

A (13.1.14)-es összefüggés alapján azt mondhatjuk, hogy amikor a polarizáció során megváltozik a munkaelektrod potenciálja, akkor tulajdonképpen a munkaelektrod elektronjainak energiáját szabályozzuk. Ha a munkaelektrod potenciálját a negatívabb értékek felé toljuk el, akkor nő az elektronok energiája. Ha elérünk egy olyan értéket, amely lehetővé teszi az elektron átlépését az elektrolitban lévő ion betöltetlen elektronállapotába, ilyenkor **redukciós** (katódos) áramról beszélünk. Hasonlóképpen, az elektronok energiáját a potenciál pozitív irányú mozgatásával lecsökkenthetjük és így elérhetjük azt az állapotot, amikor az elektrolit valamelyik komponenséhez tartozó elektron számára energetikailag kedvezőbb állapotot talál az elektród pólusán, ezért átugrik oda. Ilyenkor **oxidációs** (anódos) áramról beszélünk. Az oxidációs és redukciós tartomány határát a standard elektródpotenciál jelöli ki.

Az elektródokat az alábbi csoportokba sorolhatjuk:

**Fémelektrod** úgy készül, hogy valamilyen fémeket merítünk ugyanannak a fémnek az ionjait tartalmazó oldatba. Ilyen a részletesen tárgyalt Daniell-cella mindkét elektródja.

**Elsőfajú elektród**nál a termodinamikai egyensúly az elektromosan semleges, egyetlen kémiai elemről álló molekula vagy atom és annak ionjai között áll be. Ide tartoznak a fém- és gázelektrodok.

**Gázelektrod** olyan elektród, amelynek gáz halmazállapotú komponense vesz részt az elektródreakcióban. A legismertebb gázelektrodok a  $H_2|H^+$  hidrogénelektrod, az  $OH^-|O_2$  oxigénelektrod, és a  $Cl^-|Cl_2$  klórelektrod. Ezeknél az elektródoknál nagy fajlagos felületű platina vagy palládium merül vizes oldatba, amelyen a megfelelő  $p$  nyomású gázt buborékoltatjuk át.

**Másodfajú elektródok** olyan elektrokémiai rendszerek, amelyekben a fém saját rosszul oldódó sójával érintkezik, és a rosszul oldódó só anionját tartalmazó oldatba merül. Másodfajú elektród az  $Ag|AgCl|KCl$ -rendszer, vagy a fémoxidokat tartalmazó olyan rendszer melyben az anion a hidroxidion.

**Redoxelektródról** akkor beszélünk, ha indifferens fém (rendszerint platina) merül olyan oldatba, amely egy redoxirendszer mindkét komponensét tartalmazza. Például, ha egy nemesfém merül  $Fe^{2+}$  - és  $Fe^{3+}$  - ionokat vagy ezeknek különböző komplexeit (pl.  $Fe(CN)_6^{4-}$  és  $Fe(CN)_6^{3-}$ ) tartalmazó oldatba.

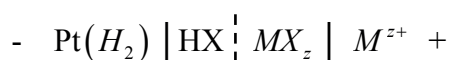
**Membránelektródok** olyan elektrokémiai rendszerek, amelyekben a féligáteresztő membrán két oldalán különböző egyensúlyi koncentráció alakul ki. Ha a töltéshordozó részecskék a két fázis között nem egyenlő arányban oszlanak meg, akkor a 7.1.5.1. fejezetben leírt módon potenciálkülönbség (membránpotenciál) jön létre. Az elektrokémiában használt ionszelektív elektródok (pl. üvegelektród) is ezen az elven működnek.

A következőkben a legjellegzetesebb elektród típusok elektródpotenciálját vizsgáljuk meg.

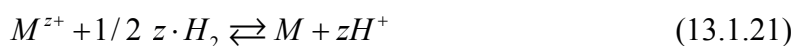


### 13.1.2.1. Elsőfajú fémelektrod potenciáljának függése az elektrolit koncentrációjától

A saját ion oldatába merülő fémelektrodok jellegzetes példája a Daniell-elemet alkotó  $Zn/ZnSO_4$  és a  $Cu/CuSO_4$  elektrodok. Hasonló elektrodok készíthetők más fémekből is. Ahhoz, hogy megállapítsuk, hogy milyen tényezők befolyásolják az elektrodpotenciált, olyan galvánelemet tanulmányozunk, amelynek egyik elektrodja a standard hidrogénelektrod (referencia elektrod), a másik elektrod pedig egy elsőfajú elektrod (munkaelektrod). Ez utóbbiban  $M$  jelű fém merül  $M^{z+}$  ionokat tartalmazó oldatba.



ahol  $X$  egyértékű aniont jelöl. Legyen a cellareakció az alábbi:



Az elektromotoros erő a (13.1.5)-ös egyenlet szerint:

$$E_{mf} = \varepsilon_{M^{z+}|M} - \varepsilon_{H^+|H_2} = \varepsilon_{M^{z+}|M} \quad (13.1.22)$$

Az elektromotoros erő a (13.1.7)-es összefüggés szerint kifejezhető a  $\Delta_r G$  reakciószabadentalpiával. Ennek megfelelően írhatjuk, hogy

$$\varepsilon_{M^{z+}|M} = E_{mf} = -\frac{\Delta_r G}{zF} \quad (13.1.23)$$

A (13.1.21)-es cellareakció szabadentalpiája:

$$\Delta_r G = \mu_M^o + z\mu_{H^+}^o - \mu_{M^{z+}} - z/2 \cdot \mu_{H_2}^o \quad (13.1.24)$$

A fenti összefüggésben szereplő kémiai potenciálok közül egyedül a fémion  $\mu_{M^{z+}}$  kémiai potenciálja változtatható. Az  $M^{z+}$  ionok kémiai potenciálját az alábbi egyenlet adja meg:

$$\mu_{M^{z+}} = \mu_{M^{z+}}^o + RT \ln a_{M^{z+}} \quad (13.1.25)$$

A fenti három egyenlet összevetéséből következik, hogy

$$\varepsilon_{M^{z+}|M} = -\frac{\mu_M^o + z\mu_{H^+}^o - \mu_{M^{z+}}^o - z/2 \cdot \mu_{H_2}^o}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad (13.1.26)$$

Ha az  $M^{z+}|M$  elektródban az  $M^{z+}$  ion aktivitása egységnyi, azaz  $a_{M^{z+}} = 1$ , akkor a standard elektródpotenciált kapjuk meg:

$$\mathcal{E}_{M^{z+}|M}^o = -\frac{\mu_M^o + z\mu_{H^+}^o - \mu_{M^{z+}}^o - z/2 \cdot \mu_{H_2}^o}{zF} \quad (13.1.27)$$

A fenti két egyenlet összevonásával megkapjuk az elsőfajú elektród potenciáljának függését az elektrolit aktivitásától.

$$\mathcal{E}_{M^{z+}|M} = \mathcal{E}_{M^{z+}|M}^o + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad (13.1.28)$$

Ez az összefüggés a **Nernst-egyenlet** elsőfajú elektródokra alkalmazott alakja<sup>1</sup>. Megjegyezzük, hogy szobahőmérsékleten az  $RT/F$  mennyiség értéke 25,69 mV, ha azonban áttérünk 10-es alapú logaritmusra, akkor a (13.1.28)-as egyenlet az alábbira módosul:

$$\mathcal{E}_{M^{z+}|M} = \mathcal{E}_{M^{z+}|M}^o + \frac{0,0592}{z} \cdot \log a_{M^{z+}} \quad (13.1.29)$$

Az elsőfajú elektródok egy speciális típusát képviselik az **amalgám elektródok**. Ezeknél figyelembe kell venni, hogy a fém a higannyal vegyülve folyékony amalgámfázist hoz létre az alábbi elektródreakció szerint.



Az amalgámelektród potenciálja a higanyban oldott fém  $a_M$  aktivitásától is függ.

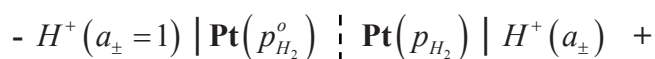
$$\mathcal{E}_{M^{z+}|M} = \mathcal{E}_{M^{z+}|M}^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M} \quad (13.1.31)$$

---

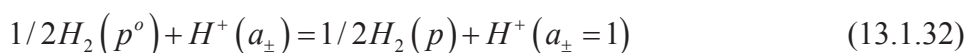
<sup>1</sup> Walter Herman Nernst német kémikus 1900-ban dolgozta ki a nem standard állapotú elektródok potenciáljának aktivitástól való függését.

### 13.1.2.2. A hidrogénelektrod potenciáljának függése a gáz nyomásától és az oldatban lévő hidrogénion koncentrációjától

Gyakorlati szempontból a legfontosabb gázelektrod a hidrogénelektrod. A hidrogénelektrod felépítését vázlatosan az 13.1.6. ábra mutatja. A továbbiakban tekintsünk egy olyan galvánelektrot, amelynek egyik elektródja egy tetszőleges hidrogénelektrod, a másik pedig a standard hidrogénelektrod.



Vizsgáljuk meg, hogyan függ a hidrogénelektrod potenciálja a hidrogén gáz nyomásától és az oldat hidrogénion koncentrációjától. A cellareakciót az alábbi formában fogalmazhatjuk meg:



Az elektromotoros erő:

$$E_{mf} = \varepsilon_{H^+|H_2} - \varepsilon_{H^+|H_2}^o \quad (13.1.33)$$

A (13.1.7)-es összefüggés szerint a cella elektromotoros ereje a (13.1.32)-es folyamat reakciószabadentalpiájával fejezhető ki ( $z = 1$ ):

$$E_{mf} = -\frac{1}{F} \cdot \left( \frac{1}{2} \mu_{H_2} + \mu_{H^+}^o - \frac{1}{2} \mu_{H_2}^o - \mu_{H^+} \right) \quad (13.1.34)$$

A hidrogén gáz kémiai potenciálját fugacitásával ( $f_{H_2}$ ), az oldatban lévő  $H^+$  ionokét pedig az ionaktivitással fejezhetjük ki:

$$\mu_{H_2} = \mu_{H_2}^o + RT \ln \frac{f_{H_2}}{p^o} \quad (13.1.35)$$

$$\mu_{H^+} = \mu_{H^+}^o + RT \ln a_{H^+} \quad (13.1.36)$$

A fenti egyenletek összevetéséből következik, hogy

$$E_{mf} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{\sqrt{f_{H_2} / p^o}} \quad (13.1.37)$$

ahol  $p^o$  a standard nyomás.

A fugacitás helyébe nem túl nagy nyomásoknál a parciális nyomás és a standard nyomás hányadosát írhatjuk, míg híg oldatoknál az aktivitást a  $H^+$  ion koncentrációval helyettesítjük.

$$E_{mf} = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{\sqrt{p_{H_2} / p^o}} \quad (13.1.38)$$

A hidrogénelektród potenciálja a (13.1.33)-as egyenlet alapján:

$$\varepsilon_{H^+|H_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{\sqrt{p_{H_2} / p^o}} \quad (13.1.39)$$

Látható, hogy a hidrogénelektród potenciálja nemcsak az oldat  $H^+$ -ion tartalmától, hanem a  $H_2$ -gáz nyomásától is függ.

Kísérleti szempontból kényelmetlen és veszélyes hidrogénelektród helyett a gyakorlatban többféle másodfajú elektródot használnak. Ezek közül a következő fejezetben ismertetett kalomel elektród a legelterjedtebb.

### 13.1.2.3. Másodfajú elektródok potenciálja

Az előző fejezetben a (13.1.28)-as Nernst-egyenlet alapján beláttuk, hogy a fémelektród potenciálja nagymértékben függ az elektrolit fémion koncentrációjától. Ez azt is jelenti, hogy az elektródfolyamat során, ahogy a fémion koncentráció változik, úgy változik az elektród potenciálja is. Ha stabil, állandó potenciálú elektródra van szükségünk, akkor biztosítani kell a potenciál meghatározó ion állandó koncentrációját. Ennek egyik gyakran alkalmazott módja, hogy a fémelektródot körül vesszük a megfelelő fémion valamilyen rosszul oldódó sójával, és egy jól oldódó só vizes oldatával. A két só azonos aniont kell, hogy tartalmazzon. Az ezen az elven alapuló elektródot **másodfajú elektródnak** nevezzük. Ilyen pl. az  $Ag|AgCl/KCl$  vizes rendszer, az ezüst–ezüst-klorid elektród. A rosszul oldódó só ebben az esetben az  $AgCl$ .

A só | fém határfelületen az alábbi folyamat játszódik le,



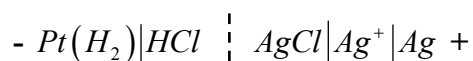
míg az oldat | só határfelületen pedig a következő egyensúly alakul ki:



A bruttó folyamat a két részfolyamat összege:



Ahhoz, hogy megállapítsuk az ezüst – ezüst-klorid elektród potenciálját meghatározó mennyiségeket, készítsünk a standard hidrogénelektród segítségével galváncellát. Ennek celladiagramja az alábbi.



A cellareakció ebben az esetben:



A reakció-szabadentalpia

$$\Delta_r G = \mu_{H^+}^o + \mu_{Cl^-}^o + \mu_{Ag}^o - \mu_{AgCl}^o - 1/2 \mu_{H_2}^o \quad (13.1.44)$$

Használjuk ki a (13.1.7)-es összefüggést és fejezzük az elektromotoros erőt:

$$E_{mf} = -\frac{\mu_{H^+}^o + \mu_{Cl^-}^o + \mu_{Ag}^o - \mu_{AgCl}^o - 1/2 \mu_{H_2}^o}{F} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (13.1.45)$$

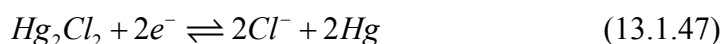
Ebből pedig az ezüst–ezüst-klorid elektród potenciálja:

$$\varepsilon_{Ag|AgCl} = \varepsilon_{Ag|AgCl}^o - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (13.1.46)$$

ahol 25 °C-on  $\varepsilon_{Ag|AgCl}^o = 0,222 \text{ V}$  standard elektródpotenciál a (13.1.35)-ös egyenlet jobboldalának első tagja. Vegyük észre, hogy az elektród potenciálja – az előző példától eltérően – az oldatban lévő anion aktivitásától függ.

A gyakorlatban széleskörűen használják az ezüst – ezüst-klorid elektródot  $Ag|AgCl|Cl^-$  és a **kalomel-elektrodot**  $Hg|Hg_2Cl_2|Cl^-$ .

A kalomel elektród félcella reakciója:



A kalomel-elektrod potenciálja a kloridion koncentrációjától az alábbi módon függ:

$$\varepsilon_{Hg|Hg_2Cl_2} = \varepsilon_{Hg|Hg_2Cl_2}^o - \frac{RT}{2F} \ln a_{Cl^-}^2 \quad (13.1.48)$$

ahol 25 °C-on  $\varepsilon_{Hg|Hg_2Cl_2}^o = 0,242 \text{ V}$ .

A másodfajú elektródok elterjedtek az elektrokémiai mérés technikában, mivel potenciáljuk állandó, azaz kevésbé polarizálhatóak. Ha ugyanis olyan folyamat játszódik le, amely kationokat eredményez, akkor a kationok a nagy feleslegben lévő anionnal rosszul oldódó só képeznek, és így az oldat összetétele gyakorlatilag nem változik meg. Ha pedig csökkenne a fémion koncentrációja, a rosszul oldódó só oldódna fel a heterogén fázisú oldódási egyensúlynak megfelelően.

### 13.1.2.4. Redoxielektrodok potenciálját meghatározó tényezők

Redoxielektrodok<sup>1</sup> olyan rendszerek, amelyeknél a redoxirendszer mindkét tagja az oldatban van. Például, egy indifferens fém olyan oldatba merül, amely egyazon anyag redukált és oxidált formáját tartalmazza. Ilyen rendszerre példa, amikor platina merül  $\text{Fe}^{2+}$  - és  $\text{Fe}^{3+}$  -ionokat tartalmazó oldatba, vagy ezek valamilyen komplexébe (pl.  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  és  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ). Az elektrokémiai reakció ebben az esetben:



Szerves molekulák oxidációs és redukciós átalakulásai is felhasználhatók redoxielektrodok előállítására. Ezek közül a legegyszerűbb példák egyike a kinon-hidrokinon (kinhidron) elektród, amelyben az alábbi folyamat megy végbe:



ahol  $Q$  a kinont,  $QH_2$  pedig a hidrokinont jelöli.

Mindkét példánál megfigyelhető, hogy az elektród felépítésében résztvevő fém nem vesz részt az elektródreakcióban. A fémek csak az anyag oxidált és redukált formája közötti elektronátadásban van szerepe. A potenciálkülönbség a fém és az oldat között alakul ki.

Ahhoz, hogy megvizsgáljuk a redoxielektrod potenciálját meghatározó tényezőket, készítsünk galvánelektrodot a standard hidrogénelektrod segítségével. A cellareakció általános esetben:



ahol „red” a folyamatban részt vevő komponens redukált, míg „ox” az oxidált állapotát jelöli. Megjegyezzük, hogy itt a  $z$  mennyiség nem valamelyik ion töltésszámát, hanem az oxidált és a redukált ionok töltésszámának különbségét jelöli.

A cellareakció szabadentalpiája:

$$\Delta_r G = \mu_{\text{ox}} + z \cdot \mu_{H^+}^o - \mu_{\text{red}} - 1/2z \cdot \mu_{H_2}^o \quad (13.1.52)$$

A galvánelektroda elektromotoros ereje:

$$E_{mf} = -\frac{\mu_{\text{ox}} + z \cdot \mu_{H^+}^o - \mu_{\text{red}} - 1/2z \cdot \mu_{H_2}^o}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{ox}} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{red}} \quad (13.1.53)$$

<sup>1</sup> A redoxielektrod nem túl szerencsés elnevezés, mivel minden elektródban oxidációs és redukációs folyamatok mennek végbe.

Ebből pedig a (13.1.5)-ös egyenlet felhasználásával megkapjuk a redoxpotenciált:

$$\varepsilon_{redox} = \varepsilon_{redox}^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (13.1.54)$$

Ez az eredmény azt jelenti, hogy a redoxielektrod potenciálja független az elektrod anyagától, csak a redoxirendszer anyagi minőségére jellemző. A redoxipotenciál az oxidáló- ill. redukáló képesség mértéke. Mindig a pozitívabb redoxipotenciálú rendszer képes oxidálni a negatívabbat.

Alkalmazzuk a (13.1.54)-es összefüggést a (13.1.49)-es elektrod folyamatra. Az eredmény:

$$\varepsilon_{Fe^{3+}|Fe^{2+}} = \varepsilon_{Fe^{3+}|Fe^{2+}}^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \quad (13.1.55)$$

A kinon-hidrokinon elektrodpotenciáljában nemcsak az oxidált és a redukált komponensek aktivitása szerepel, hanem a hidrogénion aktivitása is.

$$\varepsilon = \varepsilon^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q a_{H^+}^2}{a_{QH_2}} \quad (13.1.56)$$

Azonos mennyiségű kinon és hidrokinon oldásakor ( $a_Q = a_{QH_2}$ ) a fenti összefüggés a következőre módosul:

$$\varepsilon = \varepsilon^o + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad (13.1.57)$$

A kinhidron-elektrod elektrodpotenciálja lineárisan változik az oldat hidrogén aktivitásának logaritmusával, ezért a kinhidron-elektrod felhasználható a  $pH$  meghatározására.

$$\varepsilon = \varepsilon^o - 2,303 \cdot \frac{RT}{F} \cdot pH \quad (13.1.58)$$

A  $pH$  mérésnek azonban határt szab a hidrokinon kémiai stabilitása, mivel a ez lúgos közegben gyenge savként viselkedik, így a keletkező hidrogénionok befolyásolják a mérést. A kinhidronelektrod ezért csak a  $pH < 8$  tartományban ad megbízható eredményt.



### 13.1.2.5. Membránelektród

A 13.1.1. fejezetben bemutattuk, hogy az elektródpotenciál kialakulásáért a fázishatáron történő töltésátmenet a felelős. Féligáteresztő membránokon is kialakulhat potenciálkülönbség, ha a membrán a vele érintkező elektrolit egyik ionját átterszi, a másikat nem.

Válasszunk el két azonos minőségű, de különböző koncentrációjú elektrolitot olyan membránnal, amely az egyik fajta iont és az oldószert nem ereszt át. Jelöljük  $\alpha$ -val, ill.  $\beta$ -val a membránnal elválasztott elektrolit fázisokat, valamint  $i$ -indexszel azt a  $z$  töltésű iont, amelyet a membrán átenged. Ez az ion a membrán szerkezetétől függően lehet anion vagy kation. Az ionátmenet következtében a hígabb oldat és a töményebb oldat ellentétes elektromos potenciálúvá válik. Ha pl. az  $i$  – jelű ion kation, akkor a hígabb oldat pozitív, a töményebb pedig negatív elektromos potenciált nyer. Ez a potenciálkülönbség megállítja a diffúziós folyamatot, mielőtt a kationok koncentrációja kiegyenlítődne. Egyensúlyi állapotban tehát a membrán két oldalán lévő elektrolit oldat koncentrációja különböző marad. Megjegyezzük, hogy az egyensúly kialakulásáig átment ionmennyiség olyan csekély, hogy analitikai módszerekkel nem mutatható ki, továbbá azt, hogy mivel a membránon oldószert nem halad át, ezért az ozmózisnyomást figyelmen kívül hagyhatjuk. Ez a példa alkalmazható két ionvezető határfelületére is, például ioncserélő műgyanta-vizes oldat közötti határfelületre is. A határfelületen ugyanúgy elektromos potenciál alakul ki, mint a galvánecellák esetében. Ebben az esetben az  $\alpha$ -jelű fázis maga az ioncserélő, a  $\beta$ -jelű pedig az elektrolit. Az ioncserélő felületén kialakuló potenciált **membrán potenciálnak** nevezzük.

A polielektrolitból álló membránokra jellemző, hogy csak egyfajta ionra áttersztők. A polielektrolit ellenionja helyébe a membránnal érintkező elektrolitból az ellenionnal megegyező ion kötődik meg. Ez nagyfokú szelektivitást jelent.

A membrán egyensúlyt már kidolgoztuk a 7.1.5.1. fejezetben. A  $\psi_m$  membránpotenciál függése a két fázisban lévő ion aktivitásától a (7.1.79)-es egyenlet alapján:

$$\psi_m = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{i,\alpha}}{a_{i,\beta}} \quad (13.1.59)$$

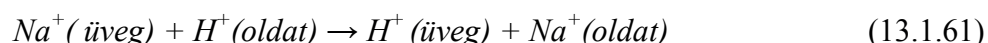
Amennyiben nem membránnal elválasztott két oldatról van szó, hanem a  $\beta$  fázis maga egy olyan szilárd ioncserélő anyag, amely elektrolittal érintkezik, akkor a fenti összefüggést módosítanunk kell. Mivel a szilárd ioncserélő összetétele állandó, ezért  $a_{i,\beta}$  is állandó. Ennek megfelelően (13.1.59)-es egyenlet helyett írhatjuk, hogy

$$\psi_m = \psi_m^o + \frac{RT}{zF} \ln a_{i,\alpha} \quad (13.1.60)$$

ahol a  $\psi_m^o$  mennyiségbe vontuk össze az állandókat. A  $\psi_m$  potenciált úgy tekinthetjük, mint egy elektród potenciálját. Ennek értékét csak egy másik elektródhoz viszonyítva adhatjuk meg úgy, hogy a galvánecella elektromotoros erejét határozzuk meg. Ioncserélők felhasználásával a fenti összefüggés alapján olyan galvánecellák készíthetők, amelyek

lehetővé teszik ionok koncentrációjának egyszerű mérését. Ezek munkaelektrodját **ionszelektív elektródoknak** nevezzük. Például az üvegelektrod felületén lévő vékony, hidratált, gélszerű réteg és a  $H^+$  -ionokat tartalmazó oldat között alakul ki a hidrogénion aktivitás logaritmusával arányos membránpotenciál.

Az egyik legelterjedtebben használt ionszelektív elektród az üvegelektrod. Ez egy olyan vékonyfalú üveggömbbe végződő üvegcső, amelynek elektrolitjába ezüst szál merül. A csövön belül tehát egy  $AgCl$  elektródot találunk. Az üveggömb külső felületén ioncsere reakció játszódik le, nátrium ionok mennek az oldatba, onnét meg hidrogénionok mennek a nátrium ionok helyére.



Az üvegelektrod potenciáljának függése az oldat hidrogénion koncentrációjától a következő:

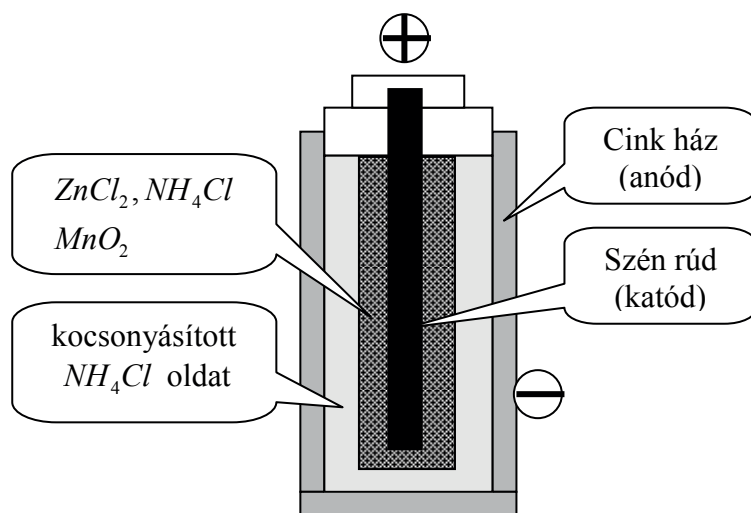
$$\varepsilon_u = \varepsilon_u^o + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = \varepsilon_u^o - 2,303 \frac{RT}{F} \cdot pH \quad (13.1.62)$$

Az üvegelektrod potenciálja ugyanúgy változik a hidrogénion aktivitásával, mint hidrogénelektrod potenciálja. Ebből következik, hogy üvegelektroddal kényelmesen mérhetünk  $pH$ -t.

### 13.1.2.6. Elemek, akkumulátorok és üzemanyag cellák

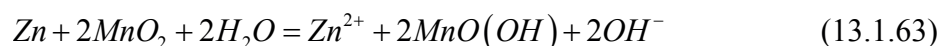
Galvánelemekben lejátszódó kémiai reakciókat gyakran használjuk arra, hogy a kémiai energiát elektromos energiává alakítsuk át. Így ezek a galvánelemek olyan energiatarolók, vagy más néven **akkumulátorok**, amelyek elektromos munkavégzésre akkor használhatók, ha pólusaikat külső áramkörrel kötjük össze és az ezen átfolyó áramot használjuk fel. A köznyelvben a kisméretű akkumulátorokat telepek, vagy elemek nevezik.

Az elektromos elemeket két nagy csoportra oszthatjuk. Beszélhetünk egyszer használható, vagy **primer**, és többször használható, vagy **szekundér** telepekről. Az egyszer használható elemeket nem lehet újra tölteni, mivel a bennük lejátszódó kémiai reakció nem megfordítható. Ezeket igen gyakran **száraz elemek**nek is nevezik, mivel szilárd vagy gél állapotú anyag tartalmazza az elektrolitot. Erre példa a 13.1.7. ábrán látható, rádiókat és zseblámpákat tápláló **Leclanché-féle  $Zn - MnO_2$  szárazelem**<sup>1</sup>. Ennek anódja cinkből készített ház, amely mangán-dioxidot, cink-kloridot és ammónium-kloridot tartalmaz, a katód pedig szén. A vizes mangán-dioxid biztosítja az elektrolit zselé szerű (nem folyós) állapotát.



13.1.7. ábra: A Leclanché-elem sematikus ábrája

A Leclanché-elem a cinknek a mangán-dioxid (barnakő) általi oxidációját használja ki áramtermelésre az alábbi cellareakció alapján:

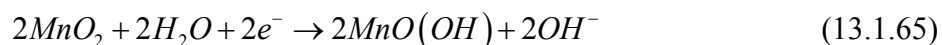


Ez a folyamat valójában több lépésben megy végbe. Az anódon a cink oxidációja:



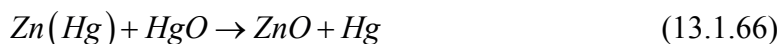
<sup>1</sup> A szárazelemet a francia Georges Leclanché (1839 - 1889) alkotta meg 1867-ben. Az első Leclanché-elem 1880-ban került piacra. Azóta is ez a legszélesebb körben használt elem.

a katódon pedig a mangán-oxid redukciója játszódik le:

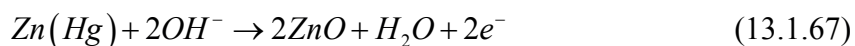


A (13.1.64)-es folyamatban keletkező cink ionok  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  komplex formájában kiválnak az oldatból. A Leclanché-típusú telepek második generációját képezik a 60-as években kifejlesztett lúgos mangándioxid elemek. Ezekben a cink anód közepén helyezkedik el, és ezt az elektrolittól elválasztva veszi körül a mangán-dioxid. Az elem háza acélból készül, ami a cink házzal ellentétben nem vesz részt a reakcióban, így nem használódik el. A Leclanché-elem elektromotoros ereje  $E_{mf}=1,5\text{ V}$ .

A Leclanché-elemnél tartósabb és azonos teljesítményre vonatkoztatva könnyebb digitális órákban használt cink–higany-oxid elem. Ennek a kisméretű telepnek a katódja cinkből készült henger alakú ház, anódja meg cink amalgám, amely cink-oxid és higany-oxid pasztával van körül véve. Ez az elem az alábbi cellareakciót használja fel áramtermelésre.



Az anódon a cink oxidációja:



a katódon pedig a higany-oxid redukciója játszódik le:



A cink–higany-oxid elem elektromotoros ereje  $E_{mf}=1,35\text{ V}$ .



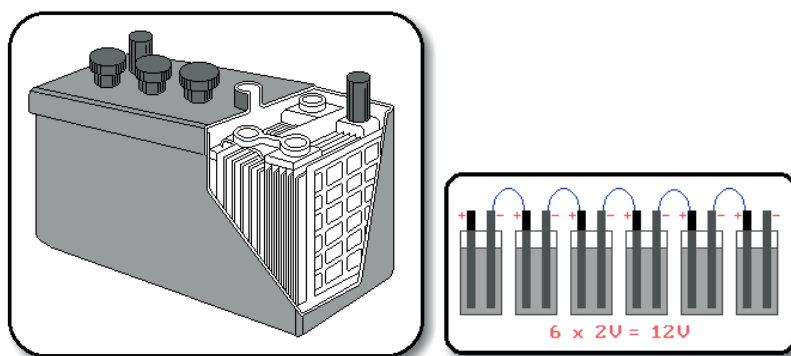
**13.1.8. ábra:** Néhány a kereskedelmi forgalomban kapható egyszer használatos szárazelem képe

Az elektromos energia tárolók jellemzésére a névleges feszültség mellett gyakran használnak olyan fajlagos mennyiségeket, mint pl. az áramforrás által végezhető elektromos munkának és az áramforrás tömegének a hányadosa, az energiasűrűség. A 13.1.2. Táblázat egyszer használatos elemek névleges cellafeszültségét és az egységnyi tömre vonatkoztatott teljesítményét adja meg.

**13.1.2. Táblázat:** Néhány nem tölthető elem technikai és felhasználási adatai

cella	névleges feszültség (V)	energia sűrűség (Wh/kg)	felhasználás
$C - Zn$	1,50	60	rádiók, elektromos játékok
$Mg - MnO_2$	1,60	105	adó-vevők
$Zn - MnO_2$	1,50	95	rádiók, kalkulátorok
$Zn - HgO$	1,35	105	pacemaker, fényképezőgépek
$Zn - Ag_2O$	1,50	130	órák, fényképezőgépek
$Li - SOCl_2$	3,60	300	memóriák
$Li - SO_2$	3,00	280	órák, katonai alkalmazások
$Li - MnO_2$	3,00	200	memóriák, orvosi eszközök

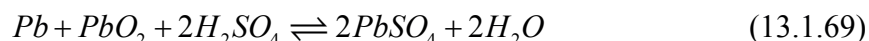
Az egyik legismertebb többször használható, tehát tölthető elektromos energiatároló a **kénsavas akkumulátor**<sup>2</sup>. Ez leggyakrabban hat darab sorbakapcsolt galváncellából áll.



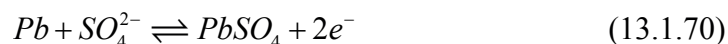
**13.1.9. ábra:** A kénsavas akkumulátor sematikus ábrája

<sup>2</sup> Az ólom-sav akkumulátort Gaston Planté francia fizikus alkotta meg 1859-ben. Ezt 1881-ben Faure tökéletesítette. Ez a legelterjedtebb tölthető akkumulátor.

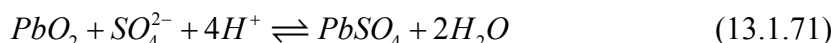
A galvánelemek anódja ólomból, katódja pedig ólom-oxidból van. A cellákban az alábbi reakció termeli az áramot.



Az anódon az ólom oxidációja:



a katódon pedig az ólomoxid redukciója játszódik le:



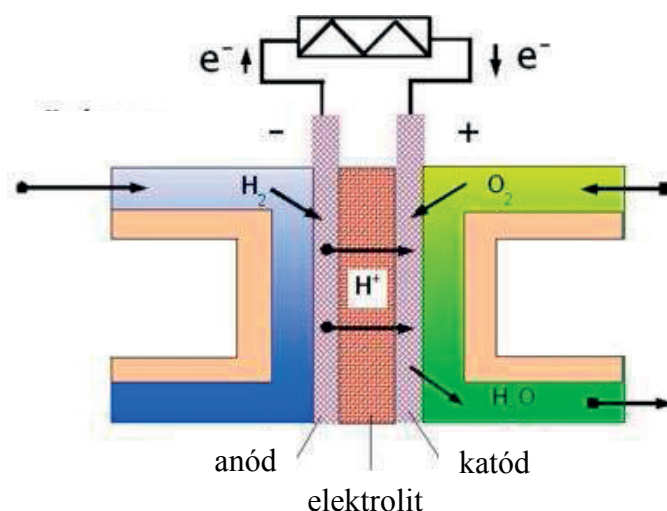
Az ólom akkumulátorban az elektrolit kénsav, aminek koncentrációja az áramtermelő folyamat során fokozatosan csökken, ezért a kénsav mennyiségét időnként pótolni kell. Ez a pótlás történhet az akkumulátor feltöltésével, mert ekkor kénsav keletkezik. Az 1,28 g/cm<sup>3</sup> sűrűségű kénsav vezetőképessége a legnagyobb, ezért az ólomakkumulátorban ennek megfelelő savkoncentrációt alkalmaznak.

Áramtermeléskor (kisüléskor) a (13.1.71)-es reakció balról jobbra játszódik le, töltés közben a reakció jobbról balra megy. Az elektromotoros erő minden cellában  $E_{mf} = 2,0 \text{ V}$ . A legtöbb ólom akkumulátor hat cellából áll és így 12 V feszültséget ad le. Az ólom akkumulátor rövid idő alatt 10 kW teljesítmény leadására is képes. Az akkumulátor újabb típusát képezi a **gél akkumulátor**, amelyben a kénsavat zselészerű elektrolittal helyettesítik. Ez nagymértékben növeli a gépkocsikban használt akkumulátorok rezgéssel és hővel szembeni ellenállását. Az utóbbi időben egyre több nem vizes közegű elemet fejlesztettek ki. Ilyen a Na-S, a Li – NiF<sub>2</sub>, a Li-S akkunulátor.

Mindkét telep típusnál fontos az élettartam. A primér elemekre jellemző, hogy még becsomagolt állapotban is elveszthetik egy év alatt a töltésük 2-25 %-át. Ezt folyamatot **önkisülésnek** nevezik. Ennek mértéke nagymértékben függ a hőmérséklettől. Minél alacsonyabb a tárolási hőmérséklet, annál lassúbbak az önkisülést előidéző kémiai folyamatok. Újratölthető elemeknél az önkisülés sokkal gyakoribb és nagyobb mérvű, a töltés vesztes elérheti a napi 3%-ot is.

Új áramforrások kifejlesztésében jelentős szerep jut a **tüzelőanyag celláknak** (üzemanyag cellák). Ezeknél a „kémiai energiát” nem elektródok és az elektrolit, hanem külső tartályban tárolt anyagok szolgáltatják. A tüzelőanyag-cellák áramtermelése nem hasonlítható a galvánelemek működéséhez. Az elemekben vagy akkumulátorokban a felszabaduló elektromos energia az elektródák kémiai átalakulásának eredménye. Ezzel szemben az üzemanyagcellákban az üzemanyag közvetlen átalakulása megy végbe. A cellák töltése friss üzemanyag pótlásával történik. Egy másik lényeges különbség abban van, hogy a tüzelőanyag cellák igen széles hőmérséklet tartományban (szobahőmérséklettől néhány ezer Celsius fokig) alkalmasak elektromos energia termelésére.

Az áram annak a következménye, hogy a katalitikus tulajdonságú anódon és katódon adszorbeálódott reaktáns molekulák oxidálódnak, illetve redukálódnak<sup>3</sup>. A nagyfelületű, leggyakrabban platinából, nikkeltől vagy ródiumból készített elektródokon a molekulák először atomokra bomlanak (elektronkatalízis), majd ezután történik meg a kémiai reakció. Az egyik legtöbbet tanulmányozott üzemanyag cella a hidrogén és oxigén reakciójának energiáját használja fel, de léteznek szén-monoxidot, metánt, propánt, metanolt és etanolt elégető telepek is.



**13.1.10. ábra:** A hidrogén-oxigén üzemanyag cella sematikus ábrája

Az hidrogén - oxigén üzemanyag cellában a hidrogén és oxigén gázok reakciója robbanás nélkül játszódik le. Mindkét gáz nagynyomású tartályból egymástól elkülönítve kerül be az üzemanyag cella membránnal elválasztott két téréfelébe. A membrán mindkét oldala vékony katalizátor réteggel van bevonva. Ez a két katalizátor réteg képezi a cella anódját és katódját, maga a proton számára átjárható membrán pedig az elektrolit. A legelterjedtebben használt membrán a platinával bevont NAFION-membrán. Ennek egyik oldalán oxidálódik a hidrogén, és képződő  $H^+$  ionok áthaladva a membránon reagálnak a az oxigén redukció eredményeképpen keletkező  $OH^-$  ionokkal.

Az anódreakció:



a katódon pedig az oxigén redukciója történik meg:



<sup>3</sup> Az üzemanyag cella elvét Christian Friedrich Schönbein német kutató 1838-ban ismerte fel. Az első áramtermelésre alkalmas üzemanyag cellát Sir William Robert Grove wales-i kutató készítette 1843-ban.

A tüzelőanyag cella reakció-szabadentalpiából számított elméleti elektromotoros ereje  $E_{mf} = 1,228 \text{ V}$ .

A legjobb tüzelőanyag cellák a reakció szabadentalpia 40 - 65 %-át alakítják át elektromos energiává. Nagyteljesítményű és jobb hatásfokú tüzelőanyag cellák kifejlesztése napjainkban az elektrokémia egyik legfontosabb területe.



### 13.1.3. Az elektromotoros erő és a galváncella összetételének kapcsolata

A (13.1.7)-es összefüggés lehetőséget ad arra is, hogy az elektromotoros erő mérésével meghatározzuk egy cellareakció egyensúlyi állandóját. A 10.1-es fejezetben a (10.1.12)-es összefüggés alapján kifejezhetjük a reakció-szabadentalpiát a komponensek kémiai potenciáljával:

$$\Delta_r G = \sum_i^K \nu_i \mu_i = \sum_i^K \nu_i \mu_i^o + RT \sum_i^K \nu_i \ln a_i \quad (13.1.74)$$

ahol  $a_i$  a komponensek aktivitását jelöli,  $K$  a komponensek száma.

A fenti egyenlet jobb oldalának első tagja a  $\Delta_r G^o$  standard reakciószabadentalpia. Ennek figyelembevételével a (13.1.7)-es és (13.1.74)-es összefüggések összevonásával kapjuk, hogy

$$E_{mf} = -\frac{\Delta_r G^o}{zF} - \frac{RT}{zF} \sum_i^K \nu_i \ln a_i \quad (13.1.75)$$

Ha olyan galváncellát választunk, amelyben minden elektrolit-komponens aktivitása egységnyi, akkor a fenti egyenlet jobboldalának második tagja eltűnik, és a **standard elektromotoros erő**hoz jutunk:

$$E_{mf}^o = -\frac{\Delta_r G^o}{zF} \quad (13.1.76)$$

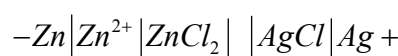
Fejezzük ki az elektromotoros erőt a standard elektromotoros erővel és az aktivitásokkal:

$$E_{mf} = E_{mf}^o - \frac{RT}{zF} \sum_i^K \nu_i \ln a_i \quad (13.1.77)$$

Ebből az általános formából kiolvasható az elektromotoros erő ionaktivitásoktól való függése. Az összegzést a cellareakció alapján kell elvégeznünk úgy, hogy a reaktáns ionokhoz negatív, a termék komponensekhez pedig pozitív sztöchiometriai arányszámot rendelünk. A fenti egyenlet más alakban

$$E_{mf} = E_{mf}^o - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2} \dots (termékek)}{a_3^{\nu_3} a_4^{\nu_4} \dots (reaktánsok)} \quad (13.1.78)$$

Egy konkrét példa kedvéért vizsgáljuk meg a cink – ezüst | ezüst-klorid galváncella elektromotoros erejének függését a cella összetételétől.



A cellareakció a következő:



Alkalmazzuk a (13.1.78)-as összefüggést a fenti reakcióra.

$$E_{mf} = E_{mf}^o - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2 a_{\text{Ag}}^2}{a_{\text{Zn}} a_{\text{AgCl}}^2} = E_{mf}^o - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2 \quad (13.1.80)$$

Itt kihasználtuk azt, hogy szilárd anyagok aktivitása egységnyi ( $a_{\text{Ag}} = 1, a_{\text{AgCl}} = 1, a_{\text{Zn}} = 1$ ).

A 7.1.4. fejezetben leírtak alapján vezessük be az ismeretlen egyedi ionaktivitások helyett a közepes ionaktivitást. Eredményül kapjuk:

$$E_{mf} = E_{mf}^o - \frac{RT}{2F} \ln a_{\pm}^3 = E_{mf}^o - \frac{3RT}{2F} \ln a_{\pm} \quad (13.1.81)$$

A cink – ezüst | ezüst-klorid galvánselejt elektromotoros ereje a közepes ionaktivitások logaritmusának lineáris függvénye.

A (13.1.76)-os egyenlet segítségével meghatározhatjuk a galvánselejt  $E_{mf}^o$  standard elektromotoros erejét. Az elektromotoros erő fenti kifejezésében fejezzük ki a  $a_{\pm}$  közepes ionaktivitást a  $\gamma_{\pm}$  aktivitási koefficiens és a  $m_{\pm}$  közepes molalitás szorzatával.

$$E_{mf} = E_{mf}^o - \frac{3RT}{2F} \ln \gamma_{\pm} - \frac{3RT}{2F} \ln m_{\pm} \quad (13.1.82)$$

Rendezzük át a fenti egyenletet úgy, hogy baloldalán az ismert (kísérletekkel meghatározott  $E_{mf}$ , és a számított  $m_{\pm}$ ) mennyiségek szerepeljenek.

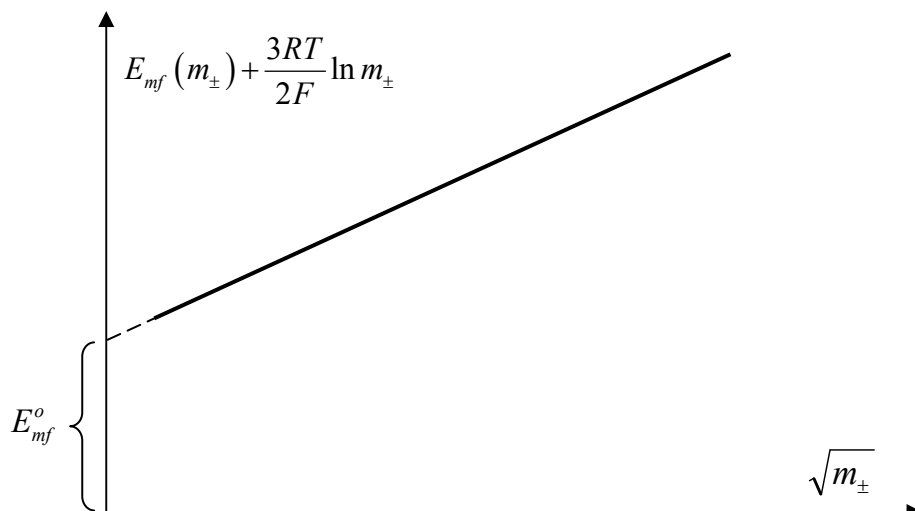
$$E_{mf} + \frac{3RT}{2F} \ln m_{\pm} = E_{mf}^o - \frac{3RT}{2F} \ln \gamma_{\pm} \quad (13.1.83)$$

Ha a galvánselejt híg elektrolitot tartalmaz, akkor a Debye-Hückel-elmélet felhasználásával kifejezhetjük a közepes ionaktivitási koefficiens az ionerősséggel. A (7.1.136)-os összefüggés felhasználásával írhatjuk, hogy

$$E_{mf} + \frac{3RT}{2F} \ln m_{\pm} = E_{mf}^o + \text{konst} \cdot \sqrt{m_{\pm}} \quad (13.1.84)$$

A fenti egyenlet alapján, ha meghatározzuk híg oldatok elektromotoros erejét a közepes molalitás függvényében, akkor a (13.1.84)-es egyenlet baloldala  $\sqrt{m_{\pm}}$  függvényében

olyan egyenest ad, amelynek  $\sqrt{m_{\pm}} \rightarrow 0$ -hoz tartalmazó tengelymetszete a standard elektromotoros erő értékét adja meg, ahogy azt a 13.1.11. ábra mutatja.



**13.1.11. ábra:** A standard elektromotoros erő kísérleti meghatározása

Megjegyezzük, hogy a standard elektromotoros erő a standard elektródpotenciálok különbségeként is meghatározható.

Amennyiben a galvácella  $E_{mf}^o$  standard elektromotoros ereje ismert, akkor a (13.1.84)-es egyenlet alapján az elektromotoros erő mérésével meghatározható a közepes aktivitási koefficiens értéke. A példánál maradva az egyenlet átrendezésével a közepes aktivitási koefficiens logaritmusrára kapjuk:

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{2F}{3RT} (E_{mf}^o - E_{mf}) - \ln m_{\pm} \quad (13.1.85)$$

### 13.1.3.1. Az elektromotoros erő függése a hőmérséklettől és nyomástól

Az elektromotoros erőre vonatkozó (13.1.7)-es összefüggés jelentősége abban áll, hogy a galvánecellában lejátszódó reakció szabadentalpia-változását nagy pontossággal kiszámíthatjuk a mért elektromotoros erőből. Ha pedig meghatározzuk az elektromotoros erő hőmérséklettől való függését, akkor a (10.1.1)-es fejezetben bevezetett  $\Delta_r S$  reakció-entrópia és  $\Delta_r H$  reakcióentalpia (reakcióhő) is kiszámítható.

Az (1.4.42)-es egyenlet alapján kifejezhetjük a  $\Delta_r S$  reakcióentrópiát a reakció-szabadentalpiával:

$$\left( \frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_P = \Delta_r S \quad (13.1.86)$$

Ezt összevetve a (13.1.7)-es összefüggéssel, megkapjuk az elektromotoros erő hőmérséklettől való függését:

$$\left( \frac{\partial E_{mf}}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_r S}{|z|F} \quad (13.1.87)$$

Ebből kiolvasható, hogy az elektromotoros erő hőmérsékleti együtthatóját a reakció-entrópia határozza meg. Csak abban az esetben nem függ az elektromotoros erő a hőmérséklettől ha  $\Delta_r S = 0$ . A zseblámpákban használt alkáli elemek elektromotoros erejének hőmérsékleti együtthatója:  $-6,0 \cdot 10^{-4} \text{ V/K}$ , a cellareakció standard entrópiája:  $\Delta_r S = -116 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

A szabadentalpia (1.4.10)-es definícióját felhasználva kifejezhetjük az a cellareakció  $\Delta_r H$  entalpiaváltozását az elektromotoros erővel:

$$\Delta_r H = -|z|FE + |z|FT \left( \frac{\partial E_{mf}}{\partial T} \right) \quad (13.1.88)$$

Ezeknek az összefüggéseknek a segítségével a galvánecellákban végbemenő kémiai átalakulások termodinamikai állapotfüggvény-változásait nagy pontossággal meghatározhatjuk.

Az elektromotoros erő nyomástól való függését is meghatározhatjuk. Az (1.4.43)-as összefüggés analógiájára írhatjuk, hogy

$$\left( \frac{\partial \Delta_r G}{\partial P} \right)_T = \Delta_r V \quad (13.1.89)$$

Ebből következik, hogy

$$\left( \frac{\partial E_{mf}}{\partial P} \right)_T = -\frac{\Delta_r V}{zF} \quad (13.1.90)$$

ahol  $\Delta_r V$  a galváncella reakciója során bekövetkező térfogatváltozás. Ha az elektródreakcióban csak szilárd és folyékony anyagok vesznek részt, akkor  $\Delta_r V$  értéke kicsi. Ekkor az elektromotoros erő változása a nyomással elhanyagolható. Jelentős nyomásfüggésre csak akkor számíthatunk, ha az elektrokémiai folyamatokban olyan gázok is részt vesznek, amelyeknek mennyisége a reakció során változik.

### 13.1.3.2. Az elektromotoros erő és a cellareakció egyensúlyi állandója

A (13.1.7)-es egyenletet alapján arra a következtetésre juthatunk, hogy egy galvánelema csak akkor alkalmas áramtermelésre, ha a reagensek, és a termékek összetétele eltér a kémiai egyensúlynak megfelelő értéktől. Egyensúlyban ugyanis  $\Delta_r G = 0$ , és így a galvánelema  $E_{mf}$  elektromotoros ereje is nulla. Ezt kihasználva írjuk át egyensúlyi esetre a (13.1.75)-ös egyenletet, és vegyük figyelembe a standard elektromotoros erő (13.1.76)-os termodinamikai definícióját:

$$0 = E_{mf}^o - \frac{RT}{zF} \sum_i^K \nu_i \ln a_{i,e} \quad (13.1.91)$$

ahol  $a_{i,e}$  a komponensek egyensúlyi aktivitását jelöli. Másképpen is felírhatjuk a fenti összefüggést:

$$E_{mf}^o = \frac{RT}{zF} \sum_i^K \nu_i \ln a_{i,e} = \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_{i,e}^{\nu_i} \quad (13.1.92)$$

Vegyük észre azt, hogy a  $\prod_i a_{i,e}^{\nu_i}$  szorzat nem más, mint az aktivitásokkal megfogalmazott  $K_a$  egyensúlyi állandó:

$$K_a = \prod_i a_{i,e}^{\nu_i} = \frac{a_{1,e}^{\nu_1} a_{2,e}^{\nu_2} \dots (\text{termékek})}{a_{3,e}^{\nu_3} a_{4,e}^{\nu_4} \dots (\text{reaktánsok})} \quad (13.1.93)$$

A fenti két egyenlet összevonásával megkapjuk a standard elektromotoros erő és az elektrokémiai reakció egyensúlyi állandójának kapcsolatát.

$$E_{mf}^o = \frac{RT}{zF} \ln K_a \quad (13.1.94)$$

A fenti egyenlet alapvető fontosságú az elektrokémiában, ugyanis kémiai folyamatok egyensúlyi állandójának meghatározását teszi lehetővé a megfelelő galvánelem standard elektromotoros erejének mérése alapján. Ez különösen fontos olyan esetekben, amikor az egyensúlyi állandó más úton nem, vagy csak igen körülményesen határozható meg. Oldhatósági szorzatot is meghatározhatunk a (13.1.94)-es összefüggés alapján. Rosszul oldódó só  $L$  oldhatósági szorzatát is tárgyalhatjuk egyensúlyi megközelítésben. Pl. az ezüst-klorid csapadék esetén felírható a következő egyensúly:



Az  $L$  oldhatósági szorzatot az egyensúlyi ionaktivitások szorzata adja.

$$L = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = [Ag^+] [Cl^-] \quad (13.1.96)$$

Rosszul oldódó sók oldata híg oldatnak tekinthető ( $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$ ), így  $L$  kifejezhető a koncentrációval is. Vegyük észre, hogy  $L$  megegyezik a (13.1.95)-ös reakció egyensúlyi állandójával, mivel az ezüst-klorid csapadékhoz egységnyi aktivitás tartozik  $a_{AgCl} = 1$ . Felhasználva a (13.1.96)-os összefüggést, kifejezhetjük az ezüst-klorid oldhatósági szorzatát egy olyan galvancia standard elektromotoros erejével, amelynek cellareakciója megfelel a (13.1.95)-ös átalakulásnak.

$$E_{mf}^o = \frac{RT}{F} \ln L \quad (13.1.97)$$

A standard elektromotoros erő:  $E_{mf}^o = -0,58 \text{ V}$  ismeretében az oldhatósági szorzatra kapjuk, hogy  $L = 1,5 \cdot 10^{-10}$ .

Más számítási módot is választhatunk. Írjuk fel az  $AgCl$  elektród standard elektródpotenciálját kétféleképpen. Először mint elsőfajú elektród, az ezüst elektródpotenciálja:

$$\varepsilon_{Ag} = \varepsilon_{Ag}^o + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} \quad (13.1.98)$$

Most írjuk fel a másodfajú  $AgCl$  elektród elektródpotenciálját:

$$\varepsilon_{AgCl} = \varepsilon_{AgCl}^o + \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (13.1.99)$$

Mivel a kétféleképpen felírt elektródpotenciál megegyezik, ezért írhatjuk, hogy

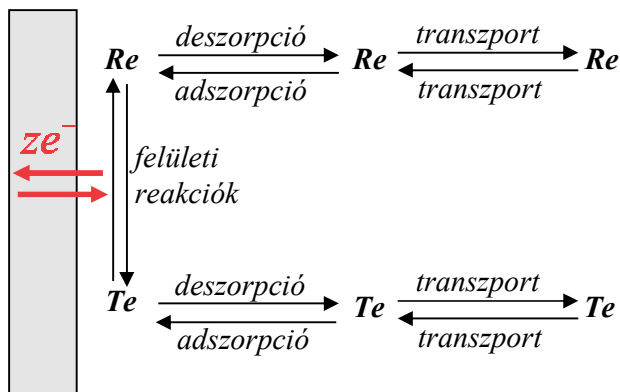
$$\varepsilon_{Ag}^o + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} = \varepsilon_{AgCl}^o + \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (13.1.100)$$

Ezt átrendezve az  $L$  oldhatósági szorzatra kapjuk, hogy

$$\frac{RT}{F} \ln L = \varepsilon_{AgCl}^o - \varepsilon_{Ag}^o \quad (13.1.101)$$

### 13.2. Elektrodreakciók általános jellemzése

Az elektrod folyamat fázishatáron lejátszódó olyan több lépéses folyamat, amelynek során a kémiai átalakulás a határfelületen töltés (elektron) átlépésével jár. A töltésátlépésen kívül a határfelület közelében lejátszódó folyamatokat, mint pl. az adszorpciót, a deszorpciót, a felületi kémiai reakciókat és a transzportfolyamatokat is az elektrod folyamatok közé soroljuk. Ezeket a lépéseket a 13.12. ábra szemlélteti.



**13.12. ábra:** Elektrodreakciók lehetséges lépései  
**Re** a reaktáns-, **Te** pedig a termék molekulákat jelenti

A 11.3.4. fejezetben tárgyalt heterogén reakcióknál a sebességet az egységnyi felületen, időegység alatt átalakult anyagmennyiség segítségével fejeztük ki. Ugyanezt tesszük most is. Ha az elektrod folyamat során  $dn_i$  mól anyag alakul át és  $z$  jelöli a reakciólépésben résztvevő elektronok számát, akkor ez a folyamat  $dQ = zFdn_i$  nagyságú töltésváltozással jár együtt ( $F$  a Faraday állandó). A  $v$  reakciósebesség megadható  $dn_i$ -n keresztül az  $I$  áramerősség vagy a  $j$  áramsűrűség segítségével. A (11.3.57)-es összefüggés alapján a reakciósebességre írhatjuk, hogy

$$v = \frac{1}{A_s} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{A_s \cdot zF} \cdot \frac{dQ}{dt} \quad (13.2.1)$$

ahol  $A_s$  az elektrod pólusának az elektrolittal érintkező felülete. Mivel az áram és az áramsűrűség kapcsolata

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad j = \frac{1}{A_s} \frac{dQ}{dt} \quad (13.2.2)$$

ezért az elektrodreakció sebességét egyaránt kifejezhetjük az árammal és/vagy az áramsűrűséggel:

$$v = \frac{1}{A_s \cdot zF} \cdot I = \frac{1}{zF} \cdot j \quad (13.2.3)$$



A fentiekből következik, hogy egyenes arányosság áll fenn az elektród folyamat sebessége és a külső körben mérhető áram, vagy áramsűrűség között. A továbbiakban az elektrokémiai reakció sebességének jellemzésére az áramsűrűséget használjuk. Azt vizsgáljuk, hogy milyen tényezők befolyásolják ennek irányát és nagyságát.

Vizsgáljuk meg először a 13.12. ábrán bemutatott részfolyamatok közül az elektronátlépéssel járó reakciót. Jelöljük ezt a folyamatot az alábbi módon:



ahol **O** jelöli az oxidált és **R** a redukált komponens(eket). Ezek koncentrációját jelöljük  $c_o$  és  $c_R$  -el. A redukció, és a vele ellentétes irányú oxidációs folyamat sebességét a (13.1.104)-es összefüggés alapján íhatjuk fel:

$$v_{red} = -\frac{j_{red}}{zF} = -\frac{j_k}{zF} \quad (13.2.5)$$

Hasonló módon adhatjuk meg az oxidációs folyamat sebességét is:

$$v_{ox} = \frac{j_{ox}}{zF} = \frac{j_a}{zF} \quad (13.2.6)$$

Redukciónak (elektron felvételnek) olyan irányú elektromos áram felel meg, amely a galván cella negatív pólusán, a katódon észlelhető, ezért a redukcióhoz tartozó áramsűrűséget **katódos részáram-sűrűségnek** nevezzük ( $j_{red} \equiv j_k$ ). Hasonló megfontolások alapján nevezhetjük az oxidációhoz tartozó ellentétes irányú áramot anódos áramnak. Az anódos oxidáció sebességét az **anódos részáram-sűrűség** jellemzi ( $j_{ox} \equiv j_a$ ). Mivel a katódos áram az anódossal ellentétes előjelű, annak érdekében, hogy reakciósebesség pozitív előjele megmaradjon,  $v_{ox}$  kifejezésében a katódos áram-sűrűséget negatív előjellel kell venni. A reakció bruttó sebessége a redukciós és oxidációs folyamatok sebességének különbsége:

$$v = v_{red} - v_{ox} \quad (13.2.7)$$

Elektrokémiai egyensúlyban, az elektródokon időegység alatt ugyanannyi ion keletkezik, mint amennyi semlegesítődik (dinamikus egyensúly), vagyis az elektrokémiai oxidáció és redukció sebessége egyenlő egymással ( $v_{red} = v_{ox}$ ). Más szavakkal egyensúlyban az anódos és katódos áramsűrűség nagysága megegyezik egymással:

$$|j_{k,e}| = |j_{a,e}| \quad (13.2.8)$$

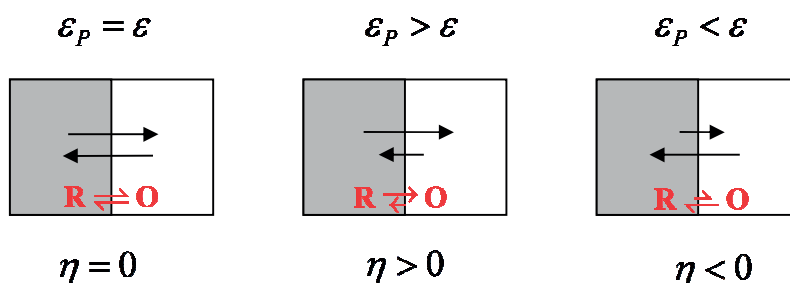
A  $j_{k,e}$  és  $j_{a,e}$  mennyiségeket **csereáramsűrűségnek** nevezzük és a továbbiakban  $j_o$  -al jelöljük.

Ideális esetben az egyensúlyi elektródpotenciál a (13.53)-as összefüggés alapján a következő:

$$\varepsilon = \varepsilon^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{O,e}}{c_{R,e}} \quad (13.2.9)$$

Ahol  $c_{O,e}$  és  $c_{R,e}$  az oxidált, valamint a redukált komponens egyensúlyi koncentrációja. Ahhoz, hogy az elektródon végbemenő anód- és katód folyamat sebessége különböző legyen, ki kell mozdítani az elektródot az egyensúlyi helyzetéből, amit a 13.13. ábra szemléltet. Ez galvánecellában a pólusok külső áramkörrel történő összekapcsolása révén érhető el. Elektromos áram áthaladásakor megváltozik az elektród potenciálja. Ezt a jelenséget **polarizációnak** nevezzük.

Ha külső feszültségforrás rákapcsolásával az elektródra az egyensúlyi potenciálnál pozitívabb potenciált ( $\varepsilon_p > \varepsilon$ ) kényszerítünk, akkor a (13.2.9)-es összefüggés alapján a  $c_O / c_R$  koncentráció arányt növeljük. Más szavakkal ez a külső hatás az  $R \rightarrow O$  irányú folyamatnak kedvez és anódos áramot ( $|j_a| > |j_k|$ ) eredményez.



**13.13. ábra:** Anódos és katódos áramsűrűség fém és elektrolit oldat határán három különböző esetben. Balról jobbra: egyensúly, anódos áram, katódos áram.

Ha az elektródra az egyensúlyi potenciálnál kisebb potenciált ( $\varepsilon_p < \varepsilon$ ) kényszerítünk, akkor az elektród katóddá válik és a bruttó áramban a katódos áram dominál ( $|j_k| > |j_a|$ ). Megjegyezzük, hogy a makroszkopikusan észlelhető áramsűrűség az ellentétes előjelű áramsűrűségnek összege.

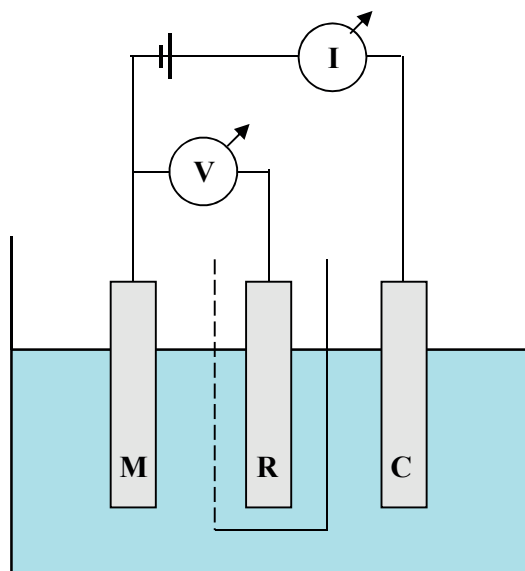
$$j = j_a + j_k \quad (13.2.10)$$

Az  $\varepsilon_p$  polarizációs potenciál és az egyensúlyi elektródpotenciál különbsége (mindkettőt ugyanazzal az összehasonlító elektróddal mérve) a **túlfeszültség**:

$$\eta = \varepsilon_p - \varepsilon \quad (13.2.11)$$

Katódos polarizációnál a túlfeszültség negatív, anódosnál pedig pozitív. Az  $\varepsilon_p(j)$  polarizációs potenciál, vagy a  $\eta(j)$  túlfeszültség bruttó áramsűrűségtől való függését a **polarizációs görbe** adja meg. Elektrokémiai reakciók jellemzésénél a polarizációs görbék alapvető szerepet játszanak, mivel ezekből olvashatók ki a reakciósebességet meghatározó tényezők.

A polarizációs görbét rendszerint a 13.14. ábrán bemutatott háromelektrodos cellában mérik. Az ábrán az M-jelű elektród a munkaelektrod, amelyet vizsgálunk. Az R-jelű elektród a referenciaelektrod, a C-jelű pedig az ellenelektrod. A munkaelektrod és az ellenelektrod között feszültség hatására áram folyik. A munkaelektrodon átfolyó áram erősségének függvényében változik az elektród potenciálja. Ennél az elrendezésnél teljesül, hogy mind a polarizációs potenciált, mind pedig az egyensúlyi potenciált ugyanazzal az összehasonlító elektróddal szemben mérjük.



**13.14. ábra:** Háromelektrodos cella sematikus ábrája

A polarizációs görbék felvételének alapvetően kétféle módja van. **Galvanosztatis**kus módszer esetén a munkaelektrodon az áramot adott program szerint változtatva állítjuk be, és mérjük a kialakuló elektródpotenciált  $\varepsilon_p(j)$ . **Potenciosztatis**kus módszer esetén az elektród potenciálját állítjuk be adott program szerint, és mérjük a kialakuló áramot  $j(\varepsilon_p)$ . Ezekből a mérési eredményekből szerkesztjük meg az  $\eta(j)$  polarizációs görbét.

Az elektród potenciálja áram hatására megváltozik. Ennek oka, hogy az elektróddal közvetlenül érintkező oldatrétegben megváltozik a reakcióban résztvevő komponensek koncentrációja. A másik okkal akkor kell számolnunk, amikor gyors elektrokémiai reakció esetén az anyagutánpótlás lassúsága miatt változik meg az elektród felületén a koncentráció. Ennek megfelelően beszélhetünk **töltésátlépési polarizációról** és **diffúziós polarizációról**.

A következőkben határozzuk meg a (13.105)-ös elektrokémiai folyamatra jellemző polarizációs görbét. Először azt az esetet vizsgáljuk, amikor a komponens transzport sebessége jóval nagyobb az elektronátmenet sebességénél. Ekkor a sebesség meghatározó folyamat az elektron-átlépés sebessége és tisztán töltésátlépési polarizációról beszélünk. Ezt követően tárgyaljuk a diffúziós polarizációt, majd rátérünk kevert rendszerek elektród kinetikájára.

### 13.2.1. Elsőrendű elektródreakciók kinetikája a töltésátlépési polarizáció alapján

Az előző fejezetben láttuk, hogy az elektród folyamatok kinetikáját az áramsűrűséggel jellemezhetjük. Mivel a mérhető áramsűrűség az anódos és a katódos áramsűrűség összege, ezért célszerű külön is megvizsgálni az oxidációs és a redukciós folyamatokat.

Továbbra is a (13.2.4)-es reakciót vizsgáljuk. A redukció, és a vele ellentétes irányú oxidációs folyamat sebességét az elsőrendű kinetika szerint írhatjuk fel:

$$v_{red} = k_{red} c_O(0, t) = -\frac{j_k}{zF} \quad (13.2.12)$$

Hasonló módon adhatjuk meg az oxidációs folyamat sebességét is:

$$v_{ox} = k_{ox} c_R(0, t) = \frac{j_a}{zF} \quad (13.2.13)$$

Ahol  $k_{red}$  és  $k_{ox}$  a redukciós és oxidációs folyamat sebességi együtthatója,  $c_O(0, t)$  és  $c_R(0, t)$  az oxidált, illetve a redukált komponens felületi ( $x=0$ ) koncentrációja.

A redukció sebessége a (13.2.12)-es összefüggés szerint a  $c_O(0, t)$  oxidált komponens határfelületi koncentrációjától, valamint a  $k_{red}$  elektronátlépés sebességi együtthatójától függ. A  $k_{red}$  sebességi együtthatót a (11.6.3)-as Arrhenius-egyenlet szerint kifejezhetjük a  $T$  hőmérséklettel és az elektronátlépés  $E_{a,e}$  aktiválási energiájával:

$$k_{red} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,e}}{RT}\right) \quad (13.2.14)$$

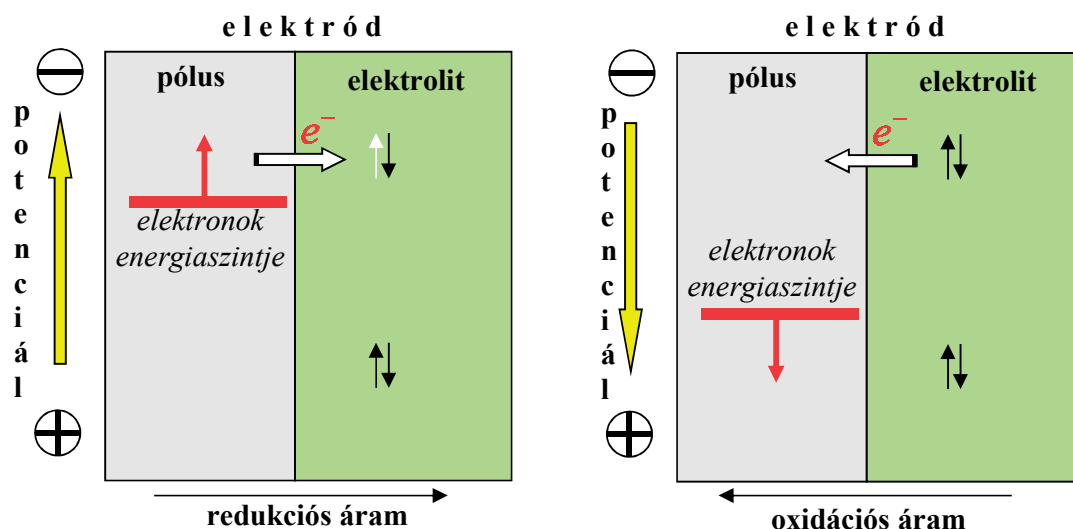
ahol  $A$  az Arrhenius-egyenlet preexponenciális tényezője. Az elektronátlépés aktiválási energiája két részből tevődik össze: Az egyik rész az elektromos töltésektől és a kettősrétegben uralkodó elektromos erőterétől független  $E_a$  **kémiai aktiválási energia**. Ez szabja meg az átalakulás sebességét elektromos erőter nélküli állapotban. Az aktiválási energia másik része az elektromos kettősréteg szerkezetétől, valamint az elektródpotenciál értékétől függ.

A 13.1. fejezetben beláttuk, hogy az elektródpotenciál az elektronok energiájával szoros kapcsolatban áll. Ez azt jelenti, ha valamelyik elektród potenciálját külső áramforrás segítségével kimozdítjuk az egyensúlyi értékéről, például úgy, hogy negatívabb potenciálok felé toljuk el, ezzel növeljük az elektronok energiáját. Elérhetünk egy olyan potenciál értéket, amely lehetővé teszi az elektronok átlépését az elektród pólusából az elektrolit oldat, valamelyik komponensének betöltetlen elektron állapotába.

Hasonló módon az elektród potenciáljának pozitív irányú megváltoztatásával az elektronok energiáját csökkentjük. Így elérhetjük azt az állapotot, amikor az elektrolit oldat, valamely komponenséhez tartozó elektron számára energetikailag kedvezőbb állapotot talál az elektródon, ezért átugrik oda. Az itt elmondottakat a 13.15. ábra szemlélteti.

Az elektronok energiájának megváltozása a  $zF\varepsilon_p$  nagyságú elektrosztatikus munkával arányos. Ez az energia azonban nem teljes mértékben adódik hozzá a kémiai átalakulás  $E_a$  aktiválási energiájához:  $E_{a,e} \neq E_a \pm zF\varepsilon_p$ . Ennek oka, hogy a fém és az oldat közt kialakuló

aktivált komplexben a potenciál nem az  $\varepsilon$  elektródpotenciál, hanem a 10.7.1. fejezetben tárgyalt  $\Delta\psi$  **Galvani-potenciál**.



13.15. ábra: A redukciós és az oxidációs áram

Amikor a fém potenciálja  $\Delta\psi$  értékkel pozitívabb, mint az oldat potenciálja, akkor az elektronok energiája  $zF\Delta\psi$  értékkel megnő. Sajnos  $\Delta\psi$  értékét kísérletekkel nem lehet meghatározni. A kísérleti tapasztalatokkal összhangban áll az a feltételezés, hogy a Galvani-potenciál és az elektródpotenciál közötti kapcsolat lineáris, azaz teljesül a  $\Delta\psi \approx \alpha \cdot \varepsilon_p$  összefüggés. Itt  $\alpha$  az ún. **átlépési tényező**, melynek értéke a tapasztalatok szerint gyakran 0,5 közelében van. Ebből következik, hogy anód folyamatnál az elektronátlépés aktiválási energiája az elektródpotenciáltól az alábbi módon függ:

$$E_{a,e} = E_a - zF\Delta\psi \approx E_a - \alpha zF\varepsilon_p \quad (13.2.15)$$

Ha  $\alpha$  az anódos folyamat átlépési tényezőjét jelöli, akkor egyszerű elektrokémiai folyamatoknál (ahol a katódos folyamat az anódosnak fordítottja) a katódos folyamathoz  $(1-\alpha)$  tartozik. Anódos és katódos reakciók aktiválási energiájának függését az elektródpotenciáltól a következő két összefüggéssel adhatjuk meg:

$$E_{a,e} = E_a - \alpha zF\varepsilon_p \quad \text{anódos folyamatnál} \quad (13.2.16)$$

$$E_{a,e} = E_a + (1-\alpha) zF\varepsilon_p \quad \text{katódos folyamatnál} \quad (13.2.17)$$

Az anódreakciót az egyensúlyinál pozitívabb ( $\varepsilon_p > \varepsilon$ ), a katódreakciót pedig az egyensúlyinál negatívabb ( $\varepsilon_p < \varepsilon$ ) elektródpotenciál gyorsít. A gyorsítás vagy a lassítás jellemzésére tehát felhasználhatjuk a (13.2.11)-es összefüggéssel definiált túlfeszültséget.

A  $k_{ox}$  sebességi együttható anódos folyamatnál

$$k_{ox} = A \exp\left(-\frac{E_a - \alpha z F \varepsilon_p}{RT}\right) \quad (13.2.18)$$

a katódon történő reakciónál pedig:

$$k_{red} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a + (1 - \alpha) z F \varepsilon_p}{RT}\right) \quad (13.2.19)$$

Ezek után kifejezhetjük mind a  $j_a$  anódos, mind pedig a  $j_k$  katódos áramsűrűséget az elektródpotenciál segítségével. Használjuk fel a (13.2.3)-as és a (13.2.13)-as egyenleteket, valamint a fenti két összefüggést. Az anódos áramsűrűségekre kapjuk, hogy

$$j_a = z F A c_R(0, t) \exp\left(-\frac{E_a - \alpha z F \varepsilon_p}{RT}\right) = k_a \cdot c_R(0, t) \cdot \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \varepsilon_p\right) \quad (13.2.20)$$

a katódos áramsűrűség meg:

$$j_k = -z F k_a c_O(0, t) \exp\left(-\frac{E_a + (1 - \alpha) z F \varepsilon_p}{RT}\right) = -k_a \cdot c_O(0, t) \cdot \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) z F}{RT} \varepsilon_p\right) \quad (13.2.21)$$

Ahol  $k_a$  tartalmazza az elektródpotenciáltól nem függő, tisztán kémiai folyamat  $E_a$  aktiválási energiáját.

Fejezzük ki a (13.2.20)-as és (13.2.21)-es összefüggések alapján az  $\varepsilon_p$  polarizációs potenciált a  $\varepsilon$  egyensúlyi potenciál és a  $\eta$  túlfeszültség segítségével. Ekkor

$$j_a = k_a \cdot c_R(0, t) \cdot \exp\left[\frac{\alpha z F}{RT} (\eta + \varepsilon)\right] \quad (13.2.22)$$

$$j_k = -k_a \cdot c_O(0, t) \cdot \exp\left[-\frac{(1 - \alpha) z F}{RT} (\eta + \varepsilon)\right] \quad (13.2.23)$$

Az elektrokémiai cellán mérhető  $j$  áramsűrűség, a két részáramsűrűség összege:

$$j = k_a \cdot c_R(0, t) \cdot \exp\left[\frac{\alpha z F}{RT} (\eta + \varepsilon)\right] - k_a \cdot c_O(0, t) \cdot \exp\left[-\frac{(1 - \alpha) z F}{RT} (\eta + \varepsilon)\right] \quad (13.2.24)$$

Az elektródreakció sebességét jellemző  $j$  áramsűrűség nemcsak a túlfeszültségtől, hanem a felületi koncentrációktól is függ. Ha a (13.2.22)-as és (13.2.23)-as összefüggésekbe az egyensúlyi elektródpotenciált írjuk be, ( $\eta = 0$ ) akkor a  $j_o$  csereáram sűrűséget kapjuk meg.

$$j_{o,a} = k_a \cdot c_R(0, t) \cdot \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \varepsilon\right) \quad (13.2.25)$$

$$j_{o,k} = -k_a \cdot c_o(0,t) \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \varepsilon\right) \quad (13.2.26)$$

Egyensúlyban az anódos és a katódos csereáram-sűrűség nagysága megegyezik egymással, ezért a (13.2.24)-es összefüggés alapján írhatjuk, hogy

$$c_R(0,t) \cdot \exp\left(\frac{\alpha zF}{RT} \varepsilon\right) = c_o(0,t) \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \varepsilon\right) \quad (13.2.27)$$

Egyensúlyban mindkét komponens felületi koncentrációja megegyezik a csillag felső index-el jelölt tömbfázisbeli koncentrációval, ezért írhatjuk, hogy

$$c_R(0,t) = c_R^* \quad c_o(0,t) = c_o^* \quad (13.2.28)$$

Vegyük észre, hogy a (13.2.24)-es összefüggés kis átrendezéssel vissza adja a Nernst-féle egyenletet.

A csereáram-sűrűséget kifejezhetjük az alábbi módon is:

$$j_{o,a} = k_a \cdot c_R^* \cdot \exp\left(\frac{\alpha zF}{RT} \varepsilon\right) \quad (13.2.29)$$

$$j_{o,k} = -k_a \cdot c_o^* \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \varepsilon\right) \quad (13.2.30)$$

Ha a fenti csereáram-sűrűségeket ( $j_{o,a} = j_{o,k} = j_o$ ) behelyettesítjük a (13.2.10)-es egyenletbe, akkor megkapjuk a polarizációs görbét:

$$j = j_o \left\{ \frac{c_R(0,t)}{c_R^*} \exp\left(\frac{\alpha zF}{RT} \eta\right) - \frac{c_o(0,t)}{c_o^*} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta\right) \right\} \quad (13.2.31)$$

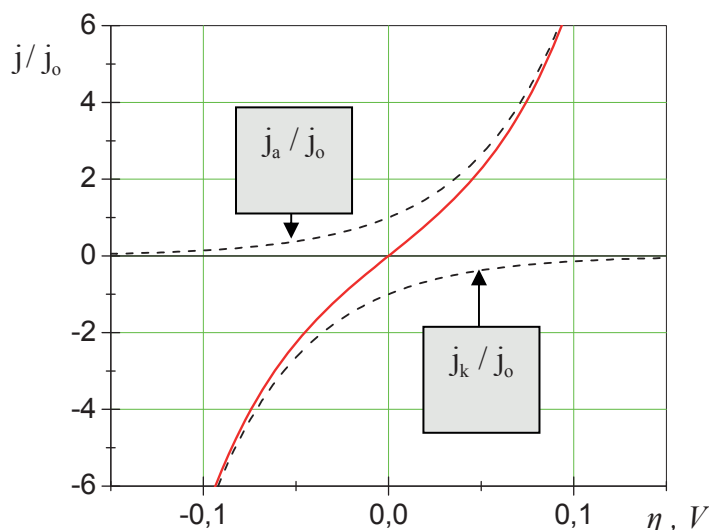
Ha az elektrolit oldatot kevertetjük, akkor a felületi koncentráció jó közelítéssel megegyezik a tömbfázisbeli koncentrációval, ezért írhatjuk, hogy

$$j = j_o \left\{ \exp\left(\frac{\alpha zF}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta\right) \right\} \quad (13.2.32)$$

Ezt az összefüggést **Butler–Volmer–Erdey-Grúz<sup>1</sup> egyenletnek** nevezik a szakirodalomban. Ebből kiolvasható, hogy a nettó áramsűrűség a csereáramsűrűségtől és a reakcióban résztvevő

<sup>1</sup> Erdey-Grúz Tibor, a hazai elektrokémiai kutatás egyik kimagasló egyénisége, aki jelentős eredményeket ért el a hidrogén-túlfeszültség értelmezése, az elektrolitikus fémleválasztás, fémek kristályok elektrolitikus növesztése, fémek anódos vizsgálata, valamint az ionvándorlás jelenségeinek kutatása terén.

elektronok számától, valamint a túlfeszültségtől függ. A 13.16. ábra mutatja  $j_o$  egységben kifejezett anódos és katódos áramsűrűség függését a túlfeszültségtől.



**13.16. ábra:** Az anódos és katódos csereáramsűrűség függése a túlfeszültségtől

Mivel a  $j_o$  csereáram sűrűség kifejezésében a reagáló anyag határfelületi koncentrációja is szerepel, ezért az elektrokémiai reakció sebességét nemcsak a töltésátlépés sebessége, hanem a felülethez való transzport sebessége is meghatározza. Ha a töltés átlépés sebessége sokkal nagyobb, mint a komponens transzport sebessége, akkor a teljes folyamatot a diffúzió sebessége határozza meg. Ilyenkor  $j$  a **diffúziós határáram sűrűség**. Erről bővebben a 13.2.4 fejezetben lesz szó.

Anódos polarizációnál ( $\eta > 0$ ) nagyobb túlfeszültségek esetén, ha teljesül a  $\eta \gg RT/zF$  feltétel, akkor  $j_k$  elhanyagolhatóan kicsi  $j_a$ -hoz viszonyítva, ezért a (13.2.32)-es összefüggés jobb oldalának zárójelben lévő második tagja elhanyagolható. Ebben az esetben a eredő áramsűrűség megegyezik az anódos áramsűrűséggel. Ez a feltétel  $z=1$  esetben már  $52\text{ mV}$ -nál nagyobb túlfeszültségek esetén teljesül.

$$j \approx j_o \cdot \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) \quad (13.2.33)$$

Hasonlóképpen katódos polarizációkor ( $\eta < 0$ ), nagyobb negatív túlfeszültségek esetén az eredő áramsűrűség megegyezik a katódos áramsűrűséggel:

$$j \approx -j_o \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta\right) \quad (13.2.34)$$

A előző két összefüggés szerint anódos és katódos polarizáció esetén az áramsűrűség exponenciálisan változik a túlfeszültséggel. Ezt a jelleget fogalmazza meg az empirikus **Tafel-egyenlet** az alábbi formában:

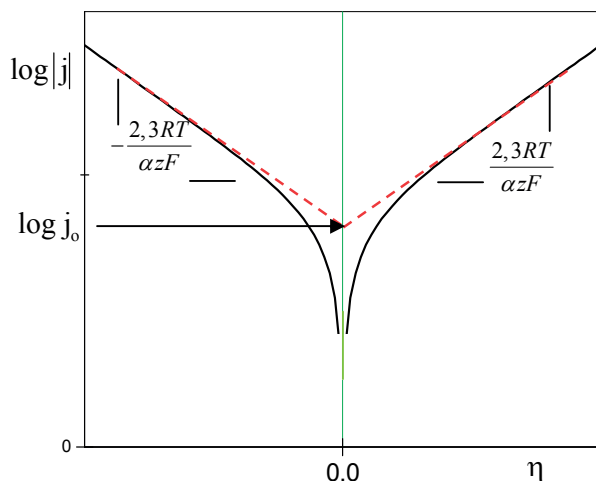
$$\eta = a + b \cdot \log|j| \quad (13.2.35)$$

ahol  $a$  és  $b$  a Tafel-féle paraméterek melyeket kifejezhetjük a (13.2.33)-as és (13.2.34)-es egyenletek segítségével. Anódos polarizációnál :



$$a \approx -\frac{\alpha z F}{2,3RT} \log j_o \quad b \approx \frac{\alpha z F}{2,3RT} \quad (13.2.36)$$

A Tafel-egyenlet segítségével meghatározhatjuk a csereáramsűrűség értékét a polarizációs görbéből. Ehhez ábrázolnunk kell az áramsűrűség logaritmusát a túlfeszültség függvényében, ahogy azt a 13.17. ábra mutatja. Az egyenes szakaszok meredeksége megadja az  $\alpha$  átlépési tényezőt, metszetük pedig a  $j_o$  csereáramsűrűség logaritmusát.



**13.17. ábra:** A csereáramsűrűség meghatározása a Tafel-egyenlet segítségével.

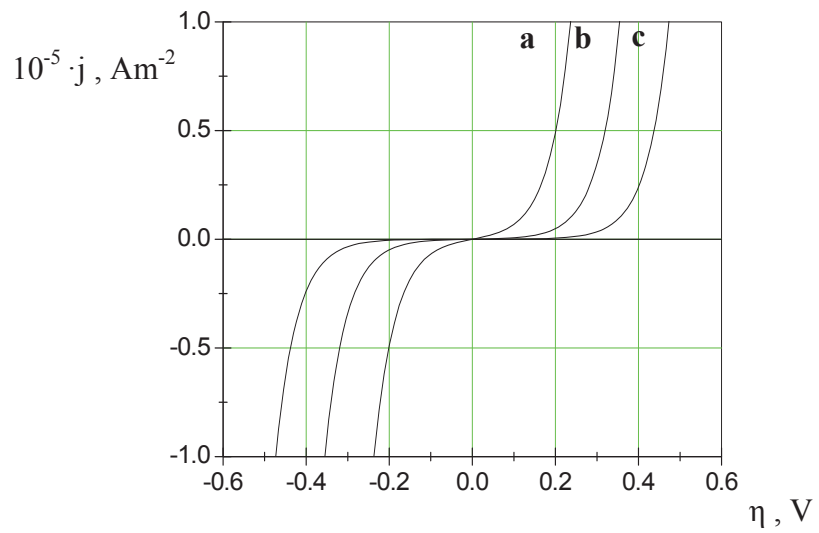
A csereáramsűrűség nagysága jelentősen meghatározza a polarizációs görbe alakját, ahogy azt a 13.18. ábra is mutatja. Minél nagyobb a csereáramsűrűség, annál kisebb túlfeszültségnél gyorsul fel az elektrokémiai reakció. Kis túlfeszültségek esetén az egyik részáramsűrűség sem hanyagolható el a másik mellett. Ha teljesül a  $\eta \ll RT/zF$  feltétel (ez általában  $10\text{ mV}$  alatt van), akkor a (13.2.32)-es összefüggés exponenciális tagjait sorba fejthetjük és a sor első tagját figyelembe eredményül kapjuk, hogy

$$j \approx j_o \cdot \frac{zF}{RT} \cdot \eta \quad (13.2.37)$$

Kismértékű polarizációnál, azaz az egyensúlyi elektródpotenciál közvelen közelében a túlfeszültség egyenesen arányos az áramsűrűséggel.

Ha egy elektrokémiai folyamatban több egyidejűleg lezajló töltésátmenettel kapcsolatos reakció játszódik le, akkor az eredő áramsűrűség a részfolyamatok áramsűrűségeinek összege:

$$j = \sum_i j_i = \sum_i j_{i,a} + \sum_i j_{i,k} \quad (13.2.38)$$



**13.18. ábra:** Polarizációs görbe a (13.2.31)-es összefüggés alapján, különböző csereáramsűrűségek értéke mellett.  $j_o$  a;  $10^3$ , b;  $10^2$ , c;  $10$   $\text{A/m}^2$

### 13.2.2. Diffúzió limitált elektrokémiai folyamatok

Elektrodreakciók során az elektród felületén lévő reaktánsok mennyisége fokozatosan csökken, a termékeké pedig fokozatosan felhalmozódik. A reaktánsokat az oldatfázisból, a termékeket pedig az oldatfázisba juttatja a diffúzió. A diffúzió általában lassúbb, mint a többi elektrod folyamat, ezért sok esetben ez a sebesség meghatározó részfolyamat. Ilyenkor a diffúziós határáramot mérünk, amelynek értéke független az elektródpotenciáltól.

Vizsgáljunk egy nagyméretű, sík elektródra merőlegesen, az  $x$ -tengely irányában történő transzportot. A (13.2.4)-es reakcióban minden  $\mathbf{O} \rightarrow \mathbf{R}$  átalakuláshoz  $z$  számú elektronra van szükség. Ebből következik, hogy a töltésáram-sűrűségből képezett  $j/zF$  mennyiség megegyezik a diffúziós anyagtranszport  $j_n$  áramsűrűségével.

Az áramsűrűség és az oxidált komponens diffúziós fluxusának kapcsolatára a (13.2.3)-as, valamint a (12.2.3)-as összefüggések alapján írhatjuk, hogy

$$\frac{j}{zF} = -D \left( \frac{\partial c_o}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} \quad (13.2.39)$$

A fenti egyenletek megoldásához, az  $\mathbf{O}$  oxidált komponens adott  $x$  helyen és adott  $t$  időben való koncentrációjának ismerete szükséges. Vizsgáljuk a (13.2.39)-es differenciálegyenletet. A  $c_o(x, t)$  függvény meghatározásához ismernünk kell a kezdeti és a határfeltételeket. A  $t = 0$  időpillanatban az oxidált komponens egyenletes eloszlásban van, ezért írhatjuk, hogy

$$c_o(x, 0) = c_o^* \quad (13.2.40)$$

A diffúziónál sokkal gyorsabb elektronátlépési reakció miatt írhatjuk, hogy a  $t > 0$  esetben az elektród felületén ( $x = 0$ ) mindegyik komponens elreagál,

$$c_o(0, t) = 0 \quad (13.2.41)$$

míg az elektródtól távol ( $x = \infty$ ) a koncentráció megegyezik a  $c_o^*$  tömbfázis koncentrációjával:

$$c_o(\infty, t) = c_o^* \quad (13.2.42)$$

Fick II-es törvénye alapján határozzuk meg az  $x = 0$  helyhez tartozó diffúziós áramsűrűséget. Ehhez a  $c_o(x, t)$  függvény  $x$ -szerinti parciális deriváltjára van szükségünk. Ha a diffúziós együttható nem függ a koncentrációtól, akkor a (12.2.12)-es Fick-törvénynek megoldása a (12.2.78)-as egyenlet:

$$c_o(x, t) = c_o^* \left[ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-s^2} ds \right] \quad (13.2.43)$$

Vegyük észre, hogy ennek jobb oldalán egy Gauss-görbe integrálja van.

Ebből következik, hogy a  $c_o(x, t)$  függvény  $x$ -szerinti parciális deriváltja az  $x = 0$  helyen:

$$\frac{\partial c_o(0, t)}{\partial x} = -\frac{c_o^*}{\sqrt{\pi D t}} \quad (13.2.44)$$

Ezt behelyettesítve (13.2.39)-es összefüggésbe kapjuk, hogy

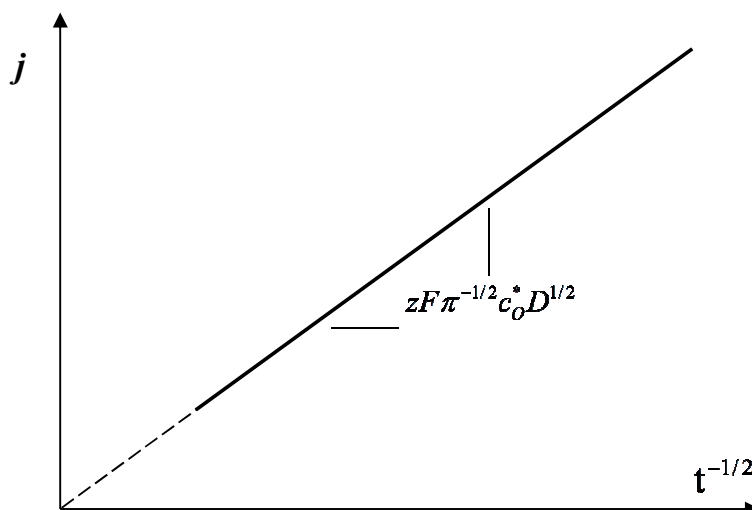
$$\frac{j}{zF} = -D \frac{\partial c_o(0, t)}{\partial x} = c_o^* \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (13.2.45)$$

Ebből fejezzük ki az elektromos áramsűrűséget.

$$j = zF c_o^* \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (13.2.46)$$

A fenti egyenletet a szakirodalomban **Cottrell-egyenlet**nek nevezik.

A diffúziókontrollált elektrokémiai reakciók tipikus jellemzője, hogy adott potenciálnál a mért áramsűrűség az idő négyzetgyökének reciprokától függ, ahogy azt a 13.19. ábra is mutatja.



**13.19. ábra:** Az áramsűrűség függése az időtől diffúziókontrollált elektrokémiai reakció esetén

Az egyenes meredekségéből meghatározhatjuk a komponens diffúziós együtthatóját.

A diffúziós határáram a (13.2.46)-os összefüggés szerint arányos az elektródfolyamatot fenntartó ionnak az oldatbeli koncentrációjával és diffúziós együtthatójának négyzetgyökével. Ez a függés képezi az analitikai kémia egyik fontos módszerének, a **polarográfiának** az alapját.

### 13.2.3. Elektrokémiai folyamatok kevert rendszerben

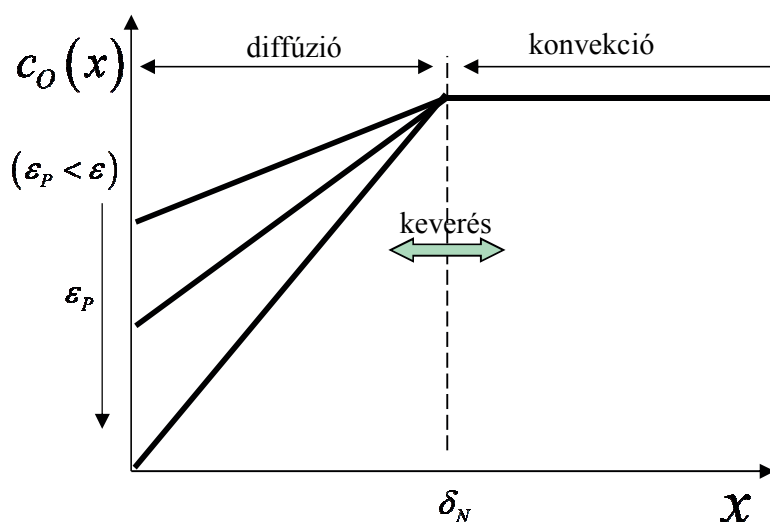
Az elektródreakció sebessége a (13.2.12)-as és (13.2.13)-es összefüggések szerint a reagáló komponens határfelületi koncentrációjától is függ. Az átalakulás sebességét a töltés átlépés sebessége és a felülethez való transzport, vagy a felülettől való transzport sebessége együttesen szabják meg. A diffúziós transzport sebességét a keverés nagymértékben megnöveli. Keverés hatására a diffundáló anyag koncentrációja nem az előző fejezetben feltételezett végtelen távolságban (lásd 13.2.42-es egyenletet), hanem már valamilyen  $\delta_N$  távolságban eléri a tömbfázisbeli  $c_o^*$  koncentrációját.

$$c_o(x > \delta_N, t) = c_o^* \quad (13.2.47)$$

A  $\delta_N$  távolság a **Nernst-féle diffúziós rétegvastagság**, amelyen belül konvekció már nem lép fel. Ez a 0,1 mm nagyságrendjébe eső fiktív rétegvastagság nagymértékben függ a keverés intenzitásától. Minél intenzívebb a keverés, annál kisebb  $\delta_N$ .

Továbbra is sík elektródra merőleges, az  $x$ -tengely irányában történő anyagtranszportot vizsgálunk. Tekintsünk olyan keverési módot, amellyel stacionárius anyagtranszport valósítható meg.

Az elektród felületétől távol - a keverés miatt - az oxidált komponens koncentrációja nem függ a helytől. Az elektród közvetlen közelében, a felülettől mért  $\delta_N$  távolságon belül, már nem hat a keverés. Az elmondottakat a 13.20. ábra szemlélteti.



**13.20. ábra:** Az oxidált komponens koncentrációjának változása a hely függvényében adott intenzitású keverés hatására

Stacionárius állapotban az elektród felületén lejátszódó töltésátlépési reakció sebessége és a reagáló komponens transzport sebessége megegyezik. Ennek feltétele a (13.2.12)-es reakcióra vonatkoztatva az következő:

$$v_{red} = k_{red}c_O = -D \left( \frac{\partial c_O}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} \quad (13.2.48)$$

A (13.2.39)-es összefüggés alapján a katódos áramsűrűsége írhatjuk, hogy

$$j_k = -zFD \left( \frac{\partial c_O}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} \quad (13.2.49)$$

A 12.2.2.1. fejezetben beláttuk, hogy egyirányú stacionárius esetben a koncentráció a hely függvényében lineárisan változik. Ha az elektródfolyamatot fenntartó ion koncentrációja az elektródfelületen  $c_O^S = c_O(0, t)$ , az oldat belsejében pedig  $c_O^*$ , akkor a koncentráció gradiens kifejezhető az alábbi módon:

$$\left( \frac{\partial c_O}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} = \frac{c_O^* - c_O^S}{\delta_N} \quad (13.2.50)$$

Ekkor a diffúziós áramsűrűség:

$$j_k = -zFD \frac{c_O^* - c_O^S}{\delta_N} \quad (13.2.51)$$

Ha az elektródreakció olyan gyors, hogy minden diffúzióval érkező részecske azonnal elreagál, akkor  $c_O^S = 0$ . Ekkor az áramsűrűség a potenciáltól független maximális értéket ér el, amit **diffúziós határáram-sűrűségnek** nevezünk.

$$j_{L,k} = -zFD \frac{c_O^*}{\delta_N} \quad (13.2.52)$$

A fenti két egyenlet összevonásából következik a  $c_O^S$  felületi és a  $c_O^*$  tömbfázisbeli koncentrációk kapcsolata a diffúziós áramsűrűségekkel:

$$\frac{c_O^S}{c_O^*} = 1 - \frac{j_k}{j_{L,k}} \quad (13.2.53)$$

Hasonló összefüggést írhatunk az anódos folyamatra:

$$\frac{c_R^S}{c_R^*} = 1 - \frac{j_a}{j_{L,a}} \quad (13.2.54)$$

A fenti összefüggésekből kiolvasható, hogy az áramsűrűség növelésével csökken a felületi koncentráció. Például az oxidált komponens felületi koncentrációja a (13.2.52)-es és (13.2.53)-as egyenletek alapján:

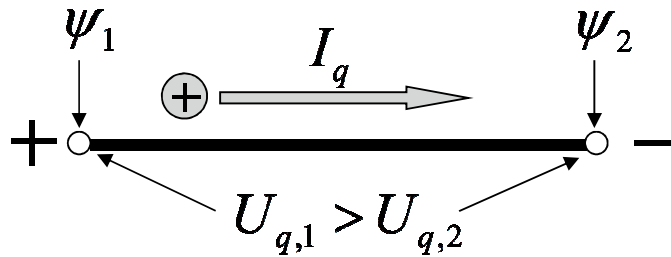
$$c_O^S = c_O^* - \frac{\delta_N}{zFD} |j_k| \quad (13.2.55)$$

A koncentráció csökkenés mértéke a diffúziós együtthatótól is függ. Ha a diffúziós együttható nagy, ami annak megfelel, hogy az ionok mozgékonyak, akkor a koncentrációváltozás kicsi.

### 13.2.4 Elektrolitok transzportfolyamatai

Ionok elektromos térben történő viselkedésének megértéséhez egyaránt vizsgálni kell a tér töltésekre gyakorolt mozgató hatását, valamint az ionvándorlás következtében kialakuló koncentráció eloszlás miatt, a diffúziót is. A továbbiakban először a töltésvándorlással foglalkozunk.

Ionok irányított elmozdulása potenciálkülönbség hatására indul meg. A töltések a nagyobb energiájú (nagyobb potenciálú) helyről a kisebb energiájú (kisebb potenciálú) hely felé mozdulnak el. Ha a  $q = ze$  töltés pozitív, akkor az elmozdulás  $\psi_1 \rightarrow \psi_2$  irányú, ha fennáll hogy  $\psi_1 > \psi_2$ , mivel  $U_{q,1} = q \cdot \psi_1$  elektrosztatikus energia nagyobb, mint  $U_{q,2} = q \cdot \psi_2$ .



**13.21. ábra:** Pozitív töltés elmozdulása a nagyobb potenciálú helyről a kisebb felé.

Mivel az  $\mathbf{E}$  elektromos térerősség definíciószerűen az egységnyi pozitív töltésre ható erő, ebből következik, hogy a  $q = ze$  töltésű ionra ható  $\mathbf{f}$  erő a töltés és a térerősség szorzata:

$$\mathbf{f} = q\mathbf{E} = ze \cdot \mathbf{E} \quad (13.2.56)$$

Az elektromos térerősség a (7.1.12)-es összefüggés szerint a potenciál negatív gradiense, ezért az ionra ható  $x$  irányú mozgatóerőt kifejezhetjük a potenciál gradiensevel is.

$$\mathbf{f} = ze \cdot \mathbf{E} = -ze \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \quad (13.2.57)$$

Általában igaz, hogy egyenletes mozgásnál az elmozdulásának  $\mathbf{v}$  sebessége egyenesen arányos a mozgatóerővel (lásd (12.2.131)-es összefüggést). Az arányossági tényezőt **mozgékonyiságnak** ( $u$ ) nevezzük, melynek reciproka a **súrlódási együttható** ( $\xi_s$ ).

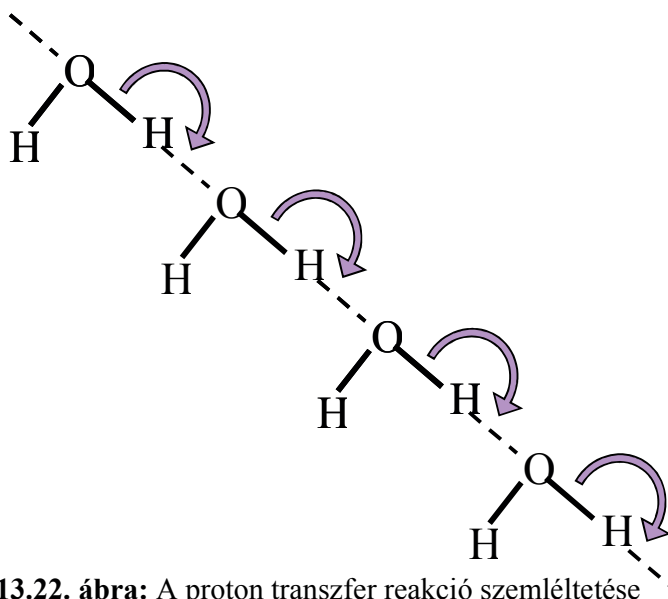
$$\mathbf{v} = u \cdot \mathbf{f} = \frac{\mathbf{f}}{\xi_s} \quad (13.2.58)$$

Néhány ion elektromos mozgékonyágát a 13.3. Táblázatban adjuk meg.

**13. 3. Táblázat:** Ionok elektromos mozgékonyága 25 °C-on.

Ion	$u$ , ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )
$H^+$	36,25
$Li^+$	4,01
$Na^+$	5,19
$K^+$	7,62
$Cs^+$	8,01
$NH_4^+$	7,52
$Mg^{2+}$	2,75
$Ca^{2+}$	3,08
$F^-$	5,74
$Cl^-$	7,92
$Br^-$	8,09
$I^-$	7,96
$NO_3^-$	7,41
$SO_4^{2-}$	4,15

A táblázat adatai alapján vegyük észre azt, hogy a hidrogén-ionnak különlegesen gyors mozgékonyága van. Ez a kiugróan magas mobilitás nem értelmezhető a proton méretével, hanem csak a vízmolekulák disszociációjának sajátos láncreakciójával. Vizes oldatokban nincsenek szabad  $H^+$  ionok, mert ezek vízmolekulákkal oxónium-ionokká  $H_3O^+$  egyesülnek. Elektromos erőter hatására a protonok a vízmolekulákról leszakadva, és a szomszédos vízmolekulákra átugorva mozognak. Ezt a **proton transzfer**nek nevezett mechanizmust szemlélteti a 13.22. ábra.



**13.22. ábra:** A proton transzfer reakció szemléltetése



Használjuk fel a konvektív anyagtranszportra vonatkozó (11.2)-es általános összefüggést egyetlen ion elmozdulásának leírására. Most azonban a sűrűség helyett a  $c_i$  ionkoncentrációt használjuk.

$$\mathbf{j}_{q,i}^k = c_i \mathbf{v}_i = c_i u_i \cdot \mathbf{f} = -c_i u_i |z_i| e \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = -c_i u_i |z_i| F \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \quad (13.2.59)$$

A fenti összefüggésben a negatív jel arra utal, hogy a töltések mindig a nagyobb potenciálú helyről áramlanak a kisebb potenciál irányába.

Mivel elektrolit oldat vezetése az összes ion áramsűrűségének összege, ezért a  $\mathbf{j}$  teljes áramsűrűséget az ionok  $z_i$  töltésének és a  $\mathbf{j}_{q,i}^k$  konvektív áramsűrűségének a szorzata adja meg:

$$\mathbf{j} = F \cdot \sum_i |z_i| c_i u_i \quad (13.2.60)$$

ahol az  $i$  index az egyes ionfajtákra vonatkozik. Ebből következik, hogy a (13.2.59)-es egyenlet helyett írhatjuk, hogy

$$\mathbf{j} = -F \sum_i c_i u_i |z_i| \cdot \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = -\kappa_c \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \quad (13.2.61)$$

Vonjuk össze a potenciálgradiens előtt álló mennyiségek szorzatát egyetlen  $\kappa_c$  mennyiségbe, amit **fajlagos elektromos vezetőképességnek** nevezünk.

$$\kappa_c = F \sum_i |z_i| c_i u_i \quad (13.2.62)$$

A fajlagos elektromos vezetőképesség megadja egységnyi potenciálgradiens hatására történő töltés áramsűrűséget. Más szavakkal kifejezve nem más, mint az egységnyi élhosszúságú kocka szemben lévő lapjai közt mért vezetőképesség. Értéke függ az ionok mennyiségétől és így a koncentrációtól. A koncentráció növelésével a fajlagos vezetőképesség kezdetben növekszik, majd a koncentráció további növelésével csökken.

Mivel az elektromos vezetésben mind a kationok, mind pedig az anionok részt vesznek, ezért célszerű a (13.2.62)-as kifejezést az ion mozgékonyságok alapján felbontani. Ha az  $\alpha$  disszociáció fokú elektrolit molekulái  $\nu_+$  számú kationra, és  $\nu_-$  számú anionra disszociálnak, akkor a kationok koncentrációja  $\alpha c \nu_+$ , az anionoké pedig  $\alpha c \nu_-$ . Ezek alapján a fajlagos elektromos vezetőképesség függése az ionmozgékonyóságtól a következő:

$$\kappa_c = \nu_- |z_i| \alpha c F (u_+ + u_-) \quad (13.2.63)$$

A fentiekből következik, hogy az egyes ionkomponensek koncentrációjuktól és mozgékonyóságuktól függő mértékben vesznek részt a teljes áram szállításában.

Az elektromos vezetést célszerű olyan fajlagos mennyiségekkel jellemezni, amelyek nem-, vagy csak kismértékben függenek a koncentrációtól. Mólnyi mennyiségű elektrolit vezetését a  $\Lambda$  **moláris fajlagos vezetéssel** jellemezzük.

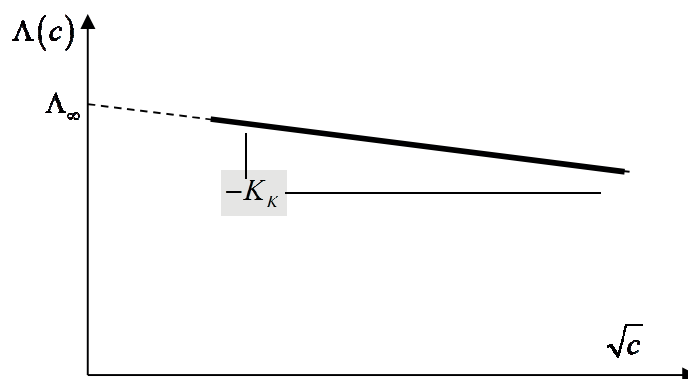
$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (13.2.64)$$

ahol  $c$  az oldatban lévő összes ion koncentrációját jelenti.

A moláris fajlagos vezetés sem teljesen független a koncentrációtól, mivel tömény oldatoknál az elektrolitos disszociáció visszaszorul. A moláris fajlagos vezetés koncentrációtól való függését az empirikus **Kohlrausch<sup>1</sup>-szabállyal** írhatjuk le:

$$\Lambda(c) = \Lambda_{\infty} - K_K \cdot c^{1/2} \quad (13.2.65)$$

ahol  $\Lambda_{\infty}$  a végtelen híg elektrolit oldat moláris fajlagos vezetése és a  $K_K$  mennyiség - a tapasztalatok szerint - az elektrolit töltésszámától jobban függ, mint a kémiai minőségétől. Minél nagyobb töltésű ionokból áll az elektrolit, annál nagyobb  $K_K$  értéke. Híg oldatok vezetőképességének mérésével meghatározható a végtelen híg elektrolit oldat moláris fajlagos vezetése ( $\Lambda_{\infty}$ ), ahogy azt az 13.23 ábra mutatja.



**13.23. ábra:** A végtelen híg elektrolit oldat moláris fajlagos vezetésének meghatározása a Kohlrausch- szabály alapján

Mivel az egyes ionfajták különböző mértékben vesznek részt az áram szállításában, ezért célszerű bevezetni azt amennyiséget, amely megadja azt, hogy egy tetszőleges ion a teljes áram hányadrészét szállja. Ezt a mennyiséget **átviteli számnak** nevezzük. Az  $i$ -edik ion  $t_i$  átviteli száma a fenti definíció szerint:

$$t_i = \frac{j_i}{j} \quad (13.2.66)$$

A (13.2.59)-es és (13.2.61)-es egyenletek alapján kifejezhetjük az átviteli számot az ionkoncentrációk és a mozgékonyág segítségével:

<sup>1</sup> Friedrich **Kohlrausch** (1840-1910) német kémikus elsőként hívta fel a figyelmet arra, hogy elektrolitok vezetőképességét az elektrolitban lévő ionok egymástól függetlenül alakítják ki.

$$t_i = \frac{c_i u_i |z_i|}{\sum_i c_i u_i |z_i|} \quad (13.2.67)$$

Egyetlen binér elektrolit oldatában a  $t_+$  kation- és  $t_-$  anion átviteli száma a következő:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \quad (13.2.68)$$

### 13.2.5 A diffúziós potenciál

Ha a töltésvándorlás miatt egyenletlen koncentrációeloszlás alakul ki, akkor ennek mértékét a diffúzió igyekszik csökkenteni. Ionoknál a  $\mathbf{j}_q^k$  töltés- és a  $\mathbf{j}_n^k$  anyagtranszport együtt jelentkezik, a  $\mathbf{j}_i$  teljes áramsűrűség a kettő rész áramsűrűség összege:  $\mathbf{j}_i = \mathbf{j}_q^k + \mathbf{j}_n^k$ . Felhasználva a (12.2.3)-as Fick-törvényt az ionáram-sűrűségre írhatjuk, hogy:

$$\mathbf{j}_i = -D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \kappa_c \cdot \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \quad (13.2.69)$$

Ezt az összefüggést a szakirodalom **Nernst–Planck**-féle egyenletnek nevezi. Mivel az összes ion töltést is hordoz, ezért a  $\mathbf{j}_q$  töltésáram-sűrűség kifejezhető az  $\mathbf{j}_i$  ionáram-sűrűséggel:

$$\mathbf{j}_q = ze \cdot \mathbf{j}_i \quad (13.2.70)$$

A diffúziós együtthatót is kifejezhetjük a (12.2.134)-es, valamint a (13.2.58)-as összefüggések alapján a  $\xi_s$  súrlódási együtthatóval vagy éppen az  $u$  mozgékonyssággal.

$$D = \frac{k_B T}{\xi_s} = u \cdot k_B T \quad (13.2.71)$$

Ezt, valamint a (12.2.176)-os ionáram-sűrűséget helyettesítsük a (13.2.69)-es egyenletbe. Ekkor a töltésáram-sűrűséghez jutunk:

$$\mathbf{j}_q = -cuze \left[ \frac{k_B T}{c} \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) + ze \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \right] \quad (13.2.72)$$

Természetesen a fenti összefüggést külön-külön kell alkalmazni kationokra és anionokra.

Vizsgáljuk meg újra a 7.1.5.1-es fejezetben már tárgyalt membránegyensúlyt. Válasszunk el két azonos minőségű, de különböző koncentrációjú teljes mértékben disszociáló 1:1 elektrolit oldatot olyan membránnal, amely mind az anionok, mind pedig a kationok számára átjárható, de az oldószer számára átjárhatatlan. Mivel a membránon oldószer nem haladhat át, ezért az ozmózisnyomást figyelmen kívül hagyhatjuk.

Mivel mind az anionok, mind pedig a kationok koncentrációja megegyezik a  $c$  só koncentrációval, ezért a  $\mathbf{j}_+$  kation áramsűrűségre és a  $\mathbf{j}_-$  anion áramsűrűségre írhatjuk, hogy:

$$\mathbf{j}_+ = -cu_+ z_+ e \left[ \frac{k_B T}{c} \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) + z_+ e \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \right] \quad (13.2.73)$$

$$\mathbf{j}_- = -cu_- z_- e \left[ \frac{k_B T}{c} \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) + z_- e \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \right] \quad (13.2.74)$$

ahol az alsó előjel index az ion töltését jelzik. Az elektron neutralitás elve megköveteli, hogy a kation- és az anion áramsűrűség összege zérus legyen:

$$\mathbf{j}_+ + \mathbf{j}_- = 0 \quad (13.2.75)$$

E feltételt részletesen kifejtve eredményül azt kapjuk, hogy

$$0 = (u_- - u_+) ek_B T \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) - (u_- - u_+) e^2 c \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \quad (13.2.76)$$

Ebből fejezzük ki a potenciál gradienst:

$$\left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = \frac{(u_- - u_+)}{(u_- + u_+)} \cdot \frac{k_B T}{ec} \cdot \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) = \frac{(u_- - u_+)}{(u_- + u_+)} \cdot \frac{k_B T}{e} \left( \frac{\partial \ln c}{\partial x} \right) \quad (13.2.77)$$

Integráljuk  $x$  szerint mindkét oldalt, ekkor megkapjuk a membrán két oldalán a potenciálkülönbséget.

$$\Delta \psi_d = \frac{(u_- - u_+)}{(u_- + u_+)} \cdot \frac{k_B T}{e} \cdot \ln \frac{c_1}{c_2} \quad (13.2.78)$$

ahol  $c_1$  és  $c_2$  a membrán két oldalán lévő elektrolit oldat koncentrációt jelöli<sup>1</sup>. A fenti összefüggés azt jelzi, hogy az oldatban lévő kationok és anionok egyaránt diffúziós mozgást végeznek, de a nagyobb mozgékonyaságú ion „előresiet”. Emiatt a kétféle ion térben kissé eltávolodik egymástól. Ez a töltésszétválás nem ölthet makroszkopikus méreteket az ellentétes töltésű ionok vonzása miatt. A membránnal elválasztott eltérő koncentrációjú oldatok határán elektromos kettősréteg alakul ki. A kettősréteg két oldala közötti elektromos potenciálkülönbséget **diffúziós potenciálnak** nevezzük ( $\Delta \psi_d$ ). Ez diffúziós potenciál a nagyobb mozgékonyaságú ionok mozgását csökkenti, a kisebb mozgékonyaságúakét pedig növeli, úgy hogy a kétféle ion végül azonos sebességgel vándorol.

Ha membrán csak kationok számára átjárható. Ebben az esetben  $u_- = 0$  és  $u_+ \neq 0$ , a (13.2.78)-as összefüggés visszaadja a (7.1.79)-es Nernst-egyenletet. Az is nyilvánvaló a (13.181)-es egyenlet alapján, ha a kétféle ion mozgékonyasága megegyezik ( $u_+ = u_-$ ), akkor nem alakul ki a 13.1. fejezetben is említett diffúziós potenciál ( $\Delta \psi_d = 0$ ).

<sup>1</sup> Szigorúan véve a koncentrációk helyett aktivitásokat kellene írni, de az aktivitási koefficiensek gyenge koncentráció függése miatt alkalmazhatjuk a  $\gamma(c_1)/\gamma(c_2) \approx 1$  közelítést.

## Hivatkozások

1. M.Wilson. Time-Life szerkesztősége.: Az energia, Műszaki Kiadó, Budapest, 1978
2. D.T. Hayne.: Biological Thermodynamics, Cambridge University Press, 2001
3. K.A. Dill.: Molecular Driving Forces, Garland Science, New York and London, 2003
4. B. Widom.: Statistical Mechanics A concise introduction for chemists, Cambridge University Press, 2002
5. W.Göpel,H-D. Wiemhöfer.: Statistische Thermodynamik, Spektrum akademische Verlag, HeidelbergBerlin, 2000
6. H.B. Callen.: Thermodynamics, Wiley, New York,1960
7. M.Kh. Karapetyants.:Chemical Thermodynamics,MIR Publisher, Moscow, 1978
8. Erdey-Grúz T., Schay G.: Elméleti fizikai kémia, Tankönyvkiadó, Budapest, 1962
9. H.Tanaka.: J. Phys., Condens. Matter, 207, 2000
10. D. Eisenberg, D. Crothers.: Physical Chemistry with Application to the Life Sciences, The Benjamin/ Cummings Publishing Co., Inc., 1979
11. J. Keeler, P. Wothers, Why chemical reactions happen, Oxford University Press, Oxford New York, 2003
12. V.B. John.: Understanding Phase Diagrams,The Macmillan Press Ltd., London and Basingstoke, 1974
13. E.B. Smith.: Basic Chemical Thermodynamics, Clarendon Press, Oxford, 1990
14. R.J.Silbey, R.A. Alberty, M.G. Bawendi.: Physical Chemistry, John Wiley & Sons Inc., 2005

## A fentiek mellett még ajánlott szakirodalom

15. D. Kondepudi, I. Prigogine.: Modern Thermodynamics, From Heat Engines to Dissipative Structures, John Wiley & Sons Ltd., 1998
16. Zrínyi M.: A fizikai kémia alapjai I., Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 2004
17. Zrínyi M.: A fizikai kémia alapjai II., Műszaki Kiadó, Budapest, 2006
18. Zrínyi M.: A fizikai kémia alapjai III., Műszaki Kiadó, Budapest, 2007
19. Simonyi K.: A fizika kultúrtörténete, Akadémia kiadó, Budapest, 1998
20. Liszi J., Ruff I., Schiller R., Varsányi Gy.: Bevezetés a fizikai kémiába, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1983
21. R. Balian.: From Microphysics to Macrophysics, Springer-Verlag, 1991
22. Károlyházi F., Nagy K.: Statisztikus Fizika, Tankönyvkiadó, Budapest, 1966
23. Fényes I.: Termosztatika és termodinamika, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1968
24. G.G.Hammes.: Thermodynamics and Kinetics for the Biological Sciences, John Wiley & Sons Inc., New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Tronto, 2000
25. P. Nelson.: Biological Physics, W.H. Freeman and Company, New York, 2008
26. Schubert A.: Homogén reakciók kinetikája, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1976
27. W.Jost.: Diffusion in solids, liquids, gases, Academic Press Inc., 1960
28. E.L. Cussler.: Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems, Cambridge University Press, 1997
29. F.P. Incropera, D.P. Dewitt, T.L. Bergman, A.S. Lavine.: Principles of Heat and Mass Transfer, , John Wiley & Sons Singapore Pte Ltd, 2013
30. G.A. Truskey, F.Yuan, D.F.Katz.: Transport Phenomena in Biological Systems, Pearson Education Inc., Prentice Hall, New Jersey, 2010
31. L.R.G.Treloar.: The Physics of Rubber Elasticity, Oxford at the Clarendon Press, 1949
32. Halász L., Zrínyi M.: Bevezetés a polimerfizikába, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1989
33. A.J. Bard, L.R. Faulkner.: Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons Inc., 2001